Série A. N° 3718
N° d'ordre :
4569

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude ARMBRUSTER

PREMIÈRE THÈSE

Viscosimétrie des métaux
Viscosité et Coulabilité des systèmes binaires

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juin 1961 devant la Commission d'Examen

MM. CHAUDRON Président

TRILLAT
A. MICHEL } Examinateurs

Série A. N° 3718
N° d'ordre :
4569

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude ARMBRUSTER

PREMIÈRE THÈSE

Viscosimétrie des métaux
Viscosité et Coulabilité des systèmes binaires

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juin 1961 devant la Commission d'Examen

MM. CHAUDRON Président

TRILLAT
A. MICHEL
} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... J. PERES

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
PERES	T	Mécanique des fluides et applications
BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie Générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
P. DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biologie physicochimique
RIVIERE	T	Géologie (SPCN) Orsay
GAUTHERET	T	Biol. Végétale (PCB)
LUCAS	T	Recherches Physiques
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
M. MORAND	T	Enseignement de Physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie
J.P. MATHIEU	T	Physique (Orsay)
COUTEAUX	T	Biol. animale (PCB)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biol. végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calc. diff. et Intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiol. générale
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Mathématiques générales
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (MGP)
PISOT	T	Techniques mathem. de la Physique
ROCH E.	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET		Génétique
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Relativité
DIXMIER	T	Mathématiques (MPC)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX		Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biol. vég. (P.C.B.)
PIAUX		Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique exper. des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques
Mme LELONG	T	Mathem. (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique (Orsay)
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.)
MICHEL André	T	Chimie (S.P.C.N.)
OLMER	T	Energétique Gle
ROUAULT	T	Physique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiol. Vég. (3e Cycle)
CASTAING		Physique générale
CURIEN		Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiol. Vég. (Orsay)
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN		Chimie théorique
TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité
TONNELAT		Biol. physico-chimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (SPCN) Orsay
FREYMANN	T	Physique générale
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques (MGP)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologique
ALLARD		Chimie Physique
BERTHELOT		Physique Nucléaire et Radioactivité
BRICARD		Météorologie et Physique de l'Atmosphère
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiol.
FRIEDEL		Physique des Solides
M. JULIA		Etude des molécules organiques complexes
LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT		Physico-chimie des Rayonnements
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiologie B.M.P.V.
GUERIN	T	Chimie M.P.C.
CHATELET M		Chimie (S.P.C.N.)
JEAN		Physique Nucléaire et Radioactivité
MATTLER		Physique (S.P.C.N.)
MICHEL (Louis)		Physique théorique des hautes énergies
RUMPF		Chimie (P.C.B.)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments
Mme COUTURE		Physique (P.C.B.)
ELLENBERGER		Géologie Structurale et Géologie appliquée
FRANC		Biologie animale
SCHNELL		Botanique tropicale
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON		Chimie (P.C.B.)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN		Physique (M.P.C.)
DAUDEL		Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S.P.C.N.)
BARRAUD		Physiologie Cellulaire
NOIROT		Evolution des êtres organisés
Mme FOURES-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et Mécanique céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et Expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie (ORSAY)
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (ORSAY)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (ORSAY)
MAZET	T	Mécanique générale (ORSAY)

Secrétaire général ..... R. POULLAIN

A mes Parents

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SOMMAIRE

Pages

Avant-Propos 6

Introduction 7

PREMIERE PARTIE
METHODE VISCOSIMETRIQUE ABSOLUE

CHAPITRE I - Choix d'une méthode viscosimétrique 9

A - Méthodes par écoulement permanent 9
B - Méthodes non permanentes 10

CHAPITRE II - Rappel de la théorie mathématique 12

CHAPITRE III - Vérification expérimentale - Correction de ménisque 16

1 - Vérification expérimentale 16
2 - Théorie modifiée dans le cas d'un ménisque 18

CHAPITRE IV - Méthode viscosimétrique absolue proposée 21

1 - Formule mixte 21
2 - Avantages de la méthode proposée 22
3 - Sources d'erreur et corrections 23
4 - Remarques sur l'emploi d'une mesure unique 24

CHAPITRE V - Construction du viscosimètre 25

DEUXIEME PARTIE
MESURES DE VISCOSITE

CHAPITRE VI - Mesures à la température ambiante 33

1 - Caractéristiques de l'équipage mobile 33
2 - Viscosité du tétrachlorure de carbone 34
3 - Viscosité du mercure 34

CHAPITRE VII - Viscosité de l'étain 36

1 - Mesures antérieures 36
2 - Comportement de l'étain liquide en fonction de la température 36
3 - Mesure absolue de la viscosité d'un étain spectrographiquement pur 39

CHAPITRE VIII - Viscosité du plomb 43

CHAPITRE IX - Viscosité des alliages étain-plomb 46

CHAPITRE X - Masse spécifique et viscosité des mélanges des nitrates de lithium et de sodium 49

1 - Mesures de masse spécifique 49
2 - Mesures de viscosité 51

ANNEXES à la seconde partie 54

TROISIEME PARTIE
COMPARAISON VISCOSITE - COULABILITE

CHAPITRE XI - Methode expérimentale de mesure de la coulabilité 57

1 - Méthodes usuelles 57
2 - Méthode adoptée 57
3 - Dispositif expérimental 58
4 - Mode opératoire. Précision 59

CHAPITRE XII - Alliages métalliques 60

1 - Mesure de la coulabilité des alliages étain-plomb 60
2 - Comparaison avec la variation de la viscosité 61
3 - Autres alliages métalliques 62
4 - Position des minima de coulabilité 62

CHAPITRE XIII - Systèmes non métalliques 64

1 - Diagramme d'équilibre des mélanges des nitrates de lithium et de sodium 64
2 - Coulabilité des mélanges de nitrates 65
3 - Comparaison viscosité - coulabilité 66
4 - Systèmes organiques 69

CHAPITRE XIV - Relation entre diagramme d'équilibre et coulabilité 70

1 - Processus d'obturation du tube de coulée 70
2 - Explication proposée pour les variations de coulabilité 71
3 - Applications de la coulabilité 73

Conclusions générales 74

Bibliographie 75

NOTATIONS

A, B, C	Constantes numériques
E	Energie d'activation
H	Hauteur de liquide
h	Correction de ménisque
K	moment axial d'inertie
l	longueur
M, m	Masses
n	Nombre de surfaces horizontales de frottement
P	Moment des forces de frottement. - Pression
R	Rayon intérieur des creusets
T	Température absolue
t	Temps
V	Volume
v	Vitesse
$y = 2\pi R^2 / \tau \nu$	Paramètre sans dimension
z	Cote verticale
α	Angle de rotation. - Coefficient de dilatation
δ	Décrément logarithmique
τ	Pseudo-période
ϑ	Température (échelle Celsius)
ρ	Densité
η	Coefficient de viscosité dynamique
ν	- - - cinématique
σ	Expression intervenant dans le calcul de ν

AVANT-PROPOS

Le sujet de la présente thèse m'a été indiqué par le Professeur Paul Bastien, Directeur de la Recherche Scientifique à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. La partie de ce travail relative à la coulabilité des systèmes binaires fait suite à une des thèses de Doctorat du Professeur Bastien, et en confirme les conclusions. Je tiens à rendre hommage ici à la clairvoyance des Professeurs Portevin et Bastien, qui, dès 1932, ont énoncé des règles de coulabilité dont la validité et la généralité se sont constamment affirmées.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur P. Bastien, qui a bien voulu diriger cette étude avec un soin constant.

Les travaux ont été effectués au Centre de Recherche de Physique de l'Ecole Centrale, avec l'appui matériel de l'Institut de Recherche de la Sidérurgie, dont nous remercions bien vivement les Directeurs Messieurs M. Allard et G. Delbart.

Je remercie également Monsieur P. Azou, Chef du Laboratoire de Physique des Métaux, et le personnel de l'Ecole, pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée.

Tous mes camarades de laboratoire voudront bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour les services de tous ordres qu'ils m'ont rendus.

INTRODUCTION

Depuis plusieurs dizaines d'années, la discussion est restée ouverte sur le rôle éventuel que peut jouer la viscosité d'un alliage sur ses propriétés de fonderie. C'est pourquoi le sujet initialement proposé par le Professeur Bastien était l'étude comparative de la viscosité et de la coulabilité de divers systèmes eutectiques binaires. L'étude devait porter non seulement sur des alliages métalliques, mais également sur des mélanges ioniques, voire organiques, afin de mieux dégager l'influence des nombreux paramètres, en faisant varier très largement leurs ordres de grandeur.

Les divergences d'opinions sur le rôle de la viscosité en fonderie provenaient davantage des diverses variations de viscosité rencontrées, que des variations de coulabilité en fonction de la concentration, sur lesquelles l'accord était général. C'est pourquoi il était nécessaire de faire une étude précise des conditions de mesure de la viscosité et de réaliser un appareil qui, pour être digne de confiance, devait être absolu.

Au cours de cette étude il est apparu que les méthodes actuellement connues de mesure de la viscosité s'appliquaient très mal au cas des métaux. Les viscosités des métaux et alliages sont donc, encore maintenant, mal déterminées en valeur absolue. En reprenant une théorie mathématiquement exacte de E. G. Schvidkovski, mais en ajoutant une correction expérimentale, nous avons pu mettre au point une méthode viscosimétrique absolue reposant sur l'observation des oscillations de torsion d'un creuset cylindrique contenant le liquide. Ce type de mesure est applicable, sans difficulté majeure, à toute température et semble devoir être seul utilisable aux très hautes températures. La description de cette méthode et de l'appareil que nous avons construit sur ce principe, constituent la première partie de ce travail.

Dans la deuxième partie nous donnerons les résultats de viscosité que nous avons obtenus. Ils portent tout d'abord sur une vérification de la méthode dans le cas du tétrachlorure de carbone. Les valeurs de viscosité trouvées pour le mercure semblent déjà être de 1 à 2 % plus faibles que les valeurs actuellement publiées.

Pour la viscosité de l'étain et du plomb, les écarts peuvent atteindre 9 %. Pour les expliquer, il est nécessaire de faire appel à des phénomènes encore mal éclaircis, qui affectent la viscosité de l'étain en présence d'impuretés. Après une description de ces faits, nous donnerons des valeurs numériques relatives à des métaux suffisamment purs pour ne pas présenter la moindre anomalie.

Dans le but d'une comparaison avec leur coulabilité, nous avons déterminé la viscosité des alliages étain-plomb, ainsi que celle des mélanges des nitrates de lithium et de sodium. A titre de mesure auxiliaire, la masse spécifique des mélanges de nitrates, non publiée, a été nécessaire.

La dernière partie de cette étude est relative à la coulabilité des systèmes métalliques, ioniques et organiques choisis. Dans les cas où la comparaison avec la viscosité a été faite, il est possible d'observer simultanément un maximum de coulabilité et de viscosité, pour peu que l'on aît soin de rapprocher les résultats dans des conditions identiques de température. Ceci montre bien que la viscosité est un facteur secondaire de la coulabilité, ce que nous expliquerons dans le cas d'écoulements turbulents ou laminaires.

Finalement, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la viscosité, nous rendrons compte des variations de coulabilité en fonction de la concentration, en nous basant sur une étude du processus de solidification.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODE VISCOSIMÉTRIQUE ABSOLUE

CHAPITRE I

CHOIX D'UNE MÉTHODE VISCOSIMÉTRIQUE

La formule de définition du coefficient de viscosité η :

$$\frac{\text{Force}}{\text{Surface}} = \eta \frac{\text{d (vitesse)}}{\text{d (cote)}}$$

montre qu'en dernière analyse, une mesure de viscosité se ramène à une mesure de force, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une grandeur plus facile à atteindre (débit de liquide, vitesse limite d'une chute, décrément logarithmique d'oscillations).

La plupart des liquides usuels et les métaux fondus ont des viscosités relativement peu différentes, qui sont de l'ordre de grandeur de la centipoise. La nécessité de produire dans les appareils de mesure un mouvement laminaire, interdit la présence de gradients de vitesse élevés ; les gradients utilisés pourront être de l'ordre de quelques dizaines de s^{-1}. Les dimensions restreintes des appareils conduisent à n'employer que des surfaces de quelques cm^2.

Par conséquent la force totale qui interviendra dans une mesure de viscosité sera presque toujours inférieure à une dyne, et souvent (dans le cas des métaux) de l'ordre de grandeur du centième de dyne.

Pour atteindre une précision finale de 1 % sur la viscosité, il est nécessaire de contrôler tous les effets secondaires intervenant au cours de la mesure en sorte que les erreurs expérimentales et les termes négligés produisent un effet global inférieur au millième ou au dix-millième de dyne.

De ces circonstances on peut tirer deux conséquences :

1) Une mesure exacte de la viscosité *exige* l'emploi d'une méthode absolue ou du moins d'une méthode relative possédant une théorie mathématique complète rendant possible son emploi pour des mesures absolues.

2) L'extrême faiblesse des forces mesurées explique la difficulté des déterminations de viscosité, et, particulièrement dans le cas des métaux, la dispersion considérable et les contradictions flagrantes des valeurs actuellement publiées.

Avant de faire le choix d'une méthode et afin de motiver ce choix, nous passerons en revue les méthodes viscosimétriques actuellement connues.

A. METHODES PAR ECOULEMENT PERMANENT

Ce sont les plus anciennes et les plus utilisées. Dans ces méthodes la vitesse d'écoulement en un point de l'appareil ne dépend pas du temps.

1) Méthode d'écoulement capillaire de Poiseuille.

La méthode consiste en une mesure du temps d'écoulement, en régime laminaire, d'un volume déterminé de liquide dans un tube capillaire, sous une pression connue.

C'est, de loin, la plus usuelle, et d'ailleurs la seule utilisée pour des mesures absolues. Ce fait est d'autant plus important que cette méthode ne possède pas de théorie mathématique complète. Si bien qu'en toute rigueur il est douteux qu'elle conduise toujours à des résultats absolument exacts, l'erreur de principe pouvant dépasser l'erreur expérimentale.

Il existe entre autres une correction d'énergie cinétique, qui est semi-empirique, et sur laquelle l'accord ne s'est pas fait [1 à 5].

Cependant cette correction est suffisamment petite dans le cas de la plupart des liquides usuels de densité faible, par exemple l'eau, l'alcool, le benzène etc., et la méthode capillaire donne des résultats avec une erreur de principe inférieure à la limite réelle d'erreur expérimentale (souvent minimisée dans les publications).

Il n'en va pas de même dans le cas des métaux, dont la viscosité cinématique η/ρ peut être faible ; la correction d'énergie cinétique devient importante (jusqu'à 10 %). D'autre part, la stabilité de l'écoulement, particulièrement aux extrémités du tube, est plus difficile à garantir.

Il n'est d'ailleurs pas impossible que le mouvement du liquide soit, partiellement du moins, hélicoïdal, ce qui d'après un travail de Milovitch [6], introduirait une majoration des résultats.

Si l'on ajoute la nécessité de travailler à température généralement élevée, la réalisation pratique de l'appareil se complique, et il devient difficile d'assurer l'homogénéité de température indispensable.

Toutes ces raisons poussent à rejeter la méthode capillaire pour la mesure de la viscosité des métaux, et à suspecter les résultats déjà établis avec cette méthode dans ce domaine.

2) Méthode de Couette.

Cette méthode utilise la mesure du couple nécessaire pour entraîner l'un des cylindres concentriques limitant le liquide. Bien qu'il n'existe pas de théorie exacte de l'effet de bord, cette méthode peut donner de bons résultats à condition d'utiliser des cylindres de différentes hauteurs. Elle s'applique particulièrement bien aux viscosités élevées (à partir de la poise).

Il en existe plusieurs variantes, le corps tournant n'étant plus cylindrique. Cependant aux températures élevées, et surtout dans le cas des métaux, la réalisation pratique est difficile (centrage), et les dimensions importantes de l'appareil posent un grave problème d'homogénéité de température.

3) Méthode de Stokes.

La vitesse de chute (ou d'ascension) d'une sphère matérielle dans un liquide permet de mesurer sa viscosité en toute rigueur sous réserve de la réalisation précise de la sphère. C'est la seule méthode par écoulement permanent qui ait fait l'objet d'une théorie exacte et, par conséquent, la seule qui soit réellement absolue.

Avec les techniques actuelles l'opacité du liquide étudié n'est plus un obstacle insurmontable, mais c'est encore l'encombrement de l'appareil qui en interdit l'emploi aux températures élevées.

B. METHODES NON PERMANENTES

Ces méthodes dont l'étude mathématique est d'abord plus difficile sont actuellement de plus en plus utilisées. Depuis un siècle des théories peu à peu améliorées sont apparues [7 à 14], dont plusieurs depuis quelques années sont rigoureuses dans certains cas.

On peut d'abord distinguer, selon que les fréquences employées sont basses ou élevées, entre méthodes oscillatoires et vibratoires.

Ces dernières, utilisant généralement les ultrasons, sont de plus en plus employées dans des buts technologiques. Elles n'ont pas encore fait l'objet de théories exactes, et sont, de plus, à rejeter dans le cas qui nous occupe, car elles font généralement intervenir la compressibilité du

liquide, ce qui introduit à côté de la viscosité classique de cisaillement, une viscosité "volumique" correspondant à une dissipation d'énergie par compression.

Les méthodes utilisant l'amortissement d'oscillations ayant une pseudo-période de l'ordre de quelques secondes, se divisent à leur tour en deux groupes selon que le liquide se trouve à l'extérieur ou à l'intérieur du corps oscillant.

1) Liquide à l'extérieur du corps oscillant.

Nécessairement le liquide doit être également limité par une paroi fixe et la théorie exacte est actuellement impossible. De plus il est indispensable de traverser la surface du liquide par une tige rigide, ce qui donne lieu à des frottements dont il est impossible de tenir compte rigoureusement [15]. En outre, si on adopte une masse de liquide faible pour en assurer l'homogénéité de température, on se heurte à un difficile problème de centrage.

2) Liquide à l'intérieur du corps oscillant (creuset).

C'est la méthode d'oscillations la plus utilisée en raison de sa très grande simplicité de mise en œuvre. Le volume de l'appareil peut être réduit à quelques centimètres cubes, et la température bien définie.

Le principal avantage de cette méthode est d'avoir fait l'objet, depuis quelques années, de plusieurs théories mathématiques rigoureuses, d'ailleurs équivalentes à la forme près.

Le calcul exact de la viscosité est possible chaque fois que le liquide est limité par des portions de plans, de cylindres ou de sphères, le corps oscillant possédant la symétrie de révolution autour de l'axe de rotation.

C'est dans ce seul dernier groupe qu'on peut espérer trouver une méthode viscosimétrique absolue applicable à toute température. La réalisation de surfaces sphériques concaves (surtout dans des matériaux réfractaires) étant difficile, nous pensons, ainsi que d'autres auteurs [12], que dans l'avenir, on se limitera au cas du creuset cylindrique.

Outre la paroi cylindrique, le liquide est limité par un fond plat, sphérique ou même, comme nous le verrons, quelconque. Il est possible de distinguer encore deux cas d'application : la surface limite supérieure du liquide est constituée par une paroi matérielle (généralement plane), ou bien le liquide est laissé libre de former un ménisque concave ou convexe, selon qu'il mouille la paroi ou non.

En raison des complications entraînées par la présence d'une surface matérielle supérieure (par exemple modification de forme par dilatation), la plupart des expérimentateurs ont utilisé des creusets cylindriques laissant libre la surface du liquide.

Nous avons particulièrement étudié l'application d'une formule exacte dans ce cas, afin de contrôler la validité des formules approchées utilisées jusqu'à présent.

Nous avons pu dégager ainsi une méthode viscosimétrique présentant toutes les garanties d'une méthode absolue, même dans le cas des plus hautes températures.

Cette méthode sera présentée dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II

RAPPEL DE LA THÉORIE MATHÉMATIQUE

Nous ne ferons pas ici l'historique des diverses théories proposées depuis un demi-siècle pour les viscosimètres à oscillations de torsion. Ce travail a été présenté par E. G. Schvidkovski dans une très complète monographie sur la mesure de la viscosité des métaux [12]. Nous ne citerons que les travaux récents, relatifs à une théorie rigoureuse, qui conduisent aux formules que nous utilisons ou les confirment.

Dès 1944, Schvidkovski commençait la publication d'une série de travaux [16 à 19] rassemblés dans sa monographie, qui établissaient de façon complète la théorie mathématique des viscosimètres utilisant un creuset cylindrique dont le fond et le couvercle sont plans. Il présentait une série de formules d'emploi aisé, et concernant tous les cas d'application possibles.

C'est l'une de ses formules, particulièrement bien adaptée au cas des métaux fondus, que nous avons utilisée comme base de départ.

En 1957, Kestin, Newell et Beckwith [13] présentaient une théorie parallèle, valable pour toutes les valeurs possibles de la hauteur et du rayon. L'outil mathématique étant le calcul opérationnel, la forme diffère des développements de Schvidkovski, mais le fond est identique. Cependant ces derniers auteurs n'ont pas présenté de formule pratique.

En 1958, Roscoe [14] publiait une théorie des viscosimètres à creuset sphérique et cylindrique. La formule proposée est presque identique à celle de Schvidkovski, mais tient moins bien compte de l'amortissement à vide. Toutefois la méthode qu'il propose pour le calcul des développements limités étant plus abordable, nous l'avons utilisée pour la constitution des tableaux numériques permettant le calcul de la viscosité.

La théorie que nous allons décrire ci-après, est empruntée au travail de Schvidkovski avec quelques modifications de détail. Cet auteur ayant la priorité en la matière, nous conserverons la forme générale de ses formules et la plupart de ses notations.

1. HYPOTHESES DE DEPART ET ETABLISSEMENT DES EQUATIONS

La théorie suppose l'absence totale de glissement aux parois et ne considère que des oscillations de très faible amplitude. D'autre part on ne tient pas compte des oscillations qui suivent immédiatement le lancement et on attend l'établissement d'un régime régulier. Nous avons constaté expérimentalement que ceci est généralement réalisé dès la deuxième ou la troisième oscillation.

Les équations de base sont celles de Stokes-Navier, dans lesquelles les termes non linéaires sont négligés, ce qui est justifié par les restrictions faites ci-dessus. Parmi ces équations l'une permet le calcul des vitesses :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \frac{v}{r^2} = \frac{1}{\nu}\frac{\partial v}{\partial t} \qquad (1)$$

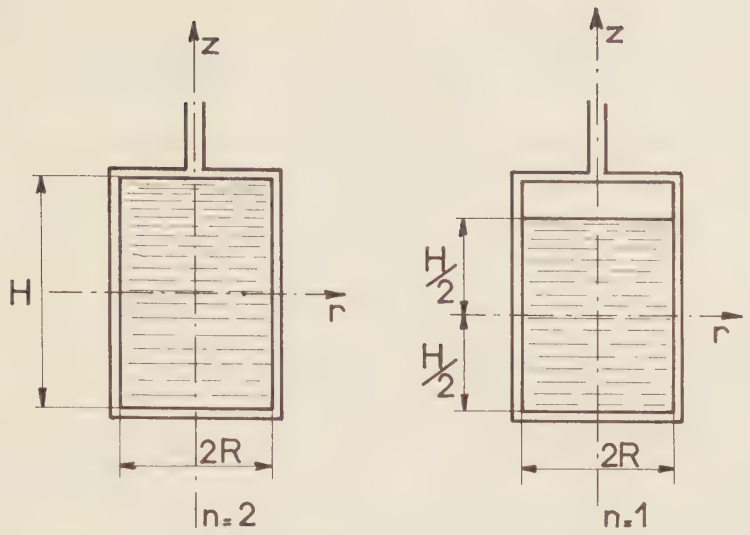

Fig. 1 - Définition des coordonnées.

Le liquide se déplaçant par filets concentriques, la vitesse v en un point, est perpendiculaire à l'axe de rotation et au rayon vecteur. Les notations sont indiquées sur la figure 1 ; les conditions aux limites sont :

$$v\,(R,\ z,\ t) = i\,\Omega_0\,R\,\exp(-kt) \tag{2}$$

$$v\,(r,\ \pm\,\frac{H}{2},\ t) = i\,\Omega_0\,r\,\exp(-kt) \tag{3}$$

Ω_0 étant la vitesse angulaire initiale du creuset. On recherche une solution de la forme :

$$v\,(r,\ z,\ t) = [\,\psi_1\,(r) + \psi_2\,(r,\ z)\,]\,\exp(-kt) \tag{4}$$

ce qui conduit, compte tenu des conditions aux limites, à l'expression de la vitesse angulaire :

$$\omega\,(r,\ z,\ t) = \left[\frac{i\Omega_0 R}{J_1(\beta)}\,J_1\left(\beta\,\frac{r}{R}\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{a_n}{\mathrm{ch}\left(\vartheta_n\,\frac{H}{2}\right)}\,J_1(\mu_n\,r)\,\mathrm{ch}(\vartheta_n z)\right]\frac{e^{-kt}}{r} \tag{5}$$

dans laquelle

$$\beta = R\,\sqrt{\frac{k}{\nu}} \tag{6}$$

μ_n est défini par :

$$J_1(\mu_n\,R) = 0 \tag{7}$$

$$a_n = \frac{2i\Omega_0}{\mu_n J_0(\mu_n R)}\left[\frac{\mu_n^2}{\vartheta_n^2} - 1\right] \tag{8}$$

et

$$\vartheta_n^2 = \mu_n^2 - \frac{k}{\nu} \tag{9}$$

A partir de l'expression (5) on peut calculer sans difficulté le moment des forces de frottement sur les parois. Il vient :

$$P = L\,\frac{d\alpha}{dt} \tag{10}$$

α étant l'angle de rotation du creuset, et :

$$L = -2\pi\eta R^2 H \beta \frac{J_2(\beta)}{J_1(\beta)} + 4n\pi\eta R^2 \frac{k^2}{\nu^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\text{th}\left(\vartheta_n \frac{H}{2}\right)}{\mu_n^2 \vartheta_n^3} \tag{11}$$

n étant égal à 1 ou 2 selon que la surface du liquide est libre ou non. Posons :

$$k = p + iq \tag{12}$$

$$\alpha = \alpha' + i\alpha'' \tag{13}$$

$$L = L' + iL'' \tag{14}$$

l'équation du mouvement réel du creuset rempli de liquide s'écrit :

$$\left(K - \frac{1}{q} L''\right) \frac{d^2\alpha'}{dt^2} + \left(L' - \frac{p}{q} L'' + L_0\right) \frac{d\alpha'}{dt} + N\alpha' = 0 \tag{15}$$

K étant le moment d'inertie de l'équipage mobile vide, N la constante élastique du fil de suspension et L_0 le frottement à vide (atmosphère et frottement interne du fil).

Il vient finalement puisque $\alpha' = \alpha'_0 \exp(-pt) \cos(qt + \varphi)$:

$$\frac{L' + L_0}{K} = p \left(1 + \frac{N}{K} \frac{1}{p^2 + q^2}\right) \tag{16}$$

$$\frac{L''}{K} = q \left(1 - \frac{N}{K} \frac{1}{p^2 + q^2}\right) \tag{17}$$

En l'absence de liquide, l'équation (15) se réduit à :

$$K \frac{d^2\alpha'}{dt^2} + L_0 \frac{d\alpha'}{dt} + N\alpha' = 0 \tag{18}$$

d'où :

$$L_0 = 2K p_0 \tag{19}$$

entre (16) et (17) il est possible d'éliminer la constante N et on arrive à une équation fondamentale pour le calcul de la viscosité :

$$L' + \frac{p}{q} L'' = 2K(p - p_0) \tag{20}$$

2. OBTENTION DE FORMULES PRATIQUES

Pour l'obtention de formules usuelles il faut développer l'expression L de façon à expliciter $L' + xL''$ où $x + \frac{p}{q}$.

En ne considérant que l'application aux métaux fondus, nous ne rappellerons que le calcul fait dans le cas des viscosités faibles.

On suppose d'abord que : $\text{th}(\vartheta_n H/2) \approx 1$ ce qui revient en fait à adopter une hauteur de remplissage suffisante pour que les effets du fond soient amortis avant la surface.

En pratique, il est largement suffisant que :

$$H > 2{,}5\ R \tag{21}$$

ce qui n'introduit qu'une erreur de 0,01 % dans le terme tenant compte du fond.

Le terme $J_2(\beta)/J_1(\beta)$ est calculé en employant les expressions asymptotiques des fonctions de Bessel pour des valeurs de β élevées.

Le mode de calcul des développements varie selon les auteurs pour arriver à une expression du type :

$$L' + x L'' = 2 V \rho \nu R \sqrt{\frac{q}{2\nu}} \sigma \qquad (22)$$

valable si $p \ll q$, V étant le volume du liquide de masse spécifique ρ, σ étant une fonction de x et de ν.

En rapprochant (20) de (22), et en tenant compte de ce que :

$$q = \frac{2\pi}{\tau} \quad ; \qquad p = \frac{\delta}{\tau} \quad ; \qquad p = \frac{\delta_0}{\tau_0} \qquad (23)$$

δ, τ, δ_0 et τ_0 étant le décrément logarithmique et la pseudo-période des oscillations avec et sans liquide, on obtient finalement :

$$\nu = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{M R}\right)^2 \frac{(\delta - \tau/\tau_0 \delta_0)^2}{\tau \sigma^2} \qquad (24)$$

où M représente la masse de liquide.

Pour le calcul de σ, fonction de ν, il est pratique d'utiliser un tableau numérique comme l'a indiqué Schvidkovski, et de procéder par approximations successives pour calculer ν.

On peut écrire :

$$\sigma = A - \frac{3}{2}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right) - \frac{3}{8}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2 + \frac{2nR}{H}\left(B - C\left(\frac{\delta}{2\pi}\right) - \frac{3}{64}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2\right) \qquad (25)$$

A, B et C sont des coefficients numériques fonctions de ν par l'intermédiaire du paramètre sans dimension :

$$y = 2\pi R^2/\tau \nu > 50 \qquad (26)$$

Par l'utilisation des développements indiqués par Roscoe il est facile de constituer un tableau numérique valable à partir de y = 50. Le tableau que nous avons employé, peu différent de celui qu'a publié Schvidkovski, permet de calculer ν avec une précision qui dépasse 0,1 % ce qui est largement suffisant pour des mesures faites au-dessus de la température ambiante.

Aucun obstacle théorique n'empêche d'accroître la précision des formules indiquées. Nous renvoyons à l'ouvrage original pour le détail des développements et la théorie complète de la méthode.

Le couple de formules (24) et (25), sous réserve de satisfaire aux conditions (21) et (26), et de respecter les hypothèses de départ sur la petitesse des amplitudes, procurent un des moyens décrits par Schvidkovski pour la mesure de la viscosité à partir des grandeurs observées pendant les oscillations de torsion d'un creuset cylindrique à fond plat, avec ou sans couvercle. Cet auteur indique d'autres formules dans le cas de petites valeurs de y, mais leur intérêt est faible pour la mesure de la viscosité des métaux.

Un des buts de la présente thèse a été de vérifier l'application de ces formules dans le cas très usuel d'une surface libre.

Nous indiquerons dans le prochain chapitre, la nécessité de reprendre la théorie dans cette circonstance, car l'expérience dénonce l'insuffisance de la formule proposée.

CHAPITRE III

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE. - CORRECTION DE MÉNISQUE

Une formule ayant été établie théoriquement, il est nécessaire d'en vérifier l'application dans deux cas bien différents selon la nature de la surface supérieure limitant le liquide.

a) surface plane.

Une telle surface ne peut être obtenue en toute rigueur que par une paroi solide. Dans la formule (25), on doit alors adopter n = 2.

b) surface formant un ménisque.

La surface est laissée à elle-même et présente un ménisque concave ou convexe selon la nature du liquide et de la paroi. Il est très important de souligner que ceci n'entraîne pas nécessairement n = 1 dans l'expression de σ. En effet, dans le cas du mercure par exemple, il existe souvent un film superficiel très mince mais à caractère rigide dans les conditions de l'expérience. Un tel film peut également se former après certaines contaminations de l'eau. On peut aussi imaginer la formation de films superficiels présentant une viscosité différente de celle de la masse.

1. VERIFICATION EXPERIMENTALE

Si on pouvait isoler une tranche de liquide limitée par un cylindre matériel et deux faces planes sans frottement, la théorie serait suffisamment simplifiée pour ne pas laisser de doutes. La vérification devra donc porter sur la façon dont on a tenu compte des limites de la zone cylindrique. Un moyen simple est de contrôler que la formule donne un résultat indépendant de la hauteur du liquide dans le creuset.

a) Cas de deux surfaces planes.

Schvidkovski a vérifié sa formule dans ce cas pour plusieurs liquides organiques, et trouve des résultats en bon accord avec les valeurs de viscosité précédemment connues. Il ne semble pas avoir fait varier la hauteur de liquide dans un même creuset.

Nous avons procédé à cette vérification dans le cas de l'eau et du mercure, en utilisant un flotteur cylindrique à extrémités planes, coulissant dans le creuset. L'expérience est malaisée, l'appareil n'ayant pas été conçu initialement dans ce but : en particulier le moment d'inertie est mal connu (du liquide remonte entre les deux parois cylindriques). Les valeurs absolues trouvées s'écartent cependant au plus de 2 % des valeurs de viscosité généralement admises. Mais le fait important est que pour un creuset donné, le résultat numérique de la formule ne dépend pas de la hauteur.

Ceci prouve que l'influence des surfaces limites planes est bien décrite par la théorie.

b) Cas d'une surface formant un ménisque.

Schvidkovski a fait une vérification sur le mercure pour une hauteur de 1 cm dans un creuset de rayon 1 cm. Il trouve, à 1 % près la valeur admise de la viscosité du mercure. Nous avons refait cette expérience avec le même résultat, mais à la condition d'adopter n = 1 dans le calcul de σ, ce qui était visiblement faux. Ceci sera expliqué dans la suite.

Nous avons fait des vérifications systématiques de la formule (24) en faisant varier le rapport H/R de 2,5 à 5 environ [20]. Nous avons utilisé un creuset de duralumin de diamètre 2,60 cm, pour l'eau, l'alcool éthylique, le benzène et le tétrachlorure de carbone. Pour le mercure nous avons employé un creuset d'Afcodur (plastique rigide) de diamètre 1,5 cm.

Les liquides du premier groupe avaient une surface libre (n = 1), ce dont on s'est assuré par l'immobilité d'un petit flotteur placé sur la surface pendant la rotation continue ou l'oscillation du creuset. La rigidité de la surface de mercure (n = 2), a été constatée par le même moyen : le flotteur semble solidaire du creuset, même pour des mouvements brusques.

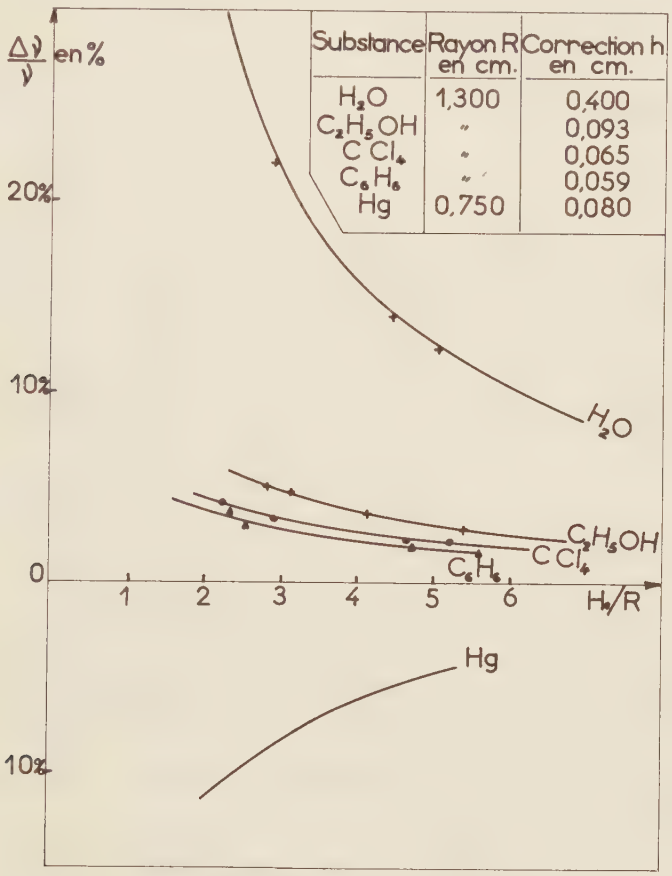

Fig. 2 - Erreurs de la formule (24).

En aucun cas la formule de Schvidkovski ne donne une valeur exacte de la viscosité. On constate, comme le montre la figure 2, que l'écart est fonction inverse de la hauteur de remplissage, les erreurs pouvant être très considérables pour les bas niveaux. Il semble que l'erreur s'annule pour une hauteur infinie, ce qui montre qu'on a mal tenu compte d'un phénomène se produisant à la surface libre.

Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'erreur est directement fonction de la nature du liquide.

Le mercure, qui est le seul des liquides ci-dessus à former un ménisque convexe, donne une courbe nettement différenciée (fig. 2). D'autre part les erreurs les plus considérables sont observées dans le cas de l'eau, qui présente la plus grande courbure de la surface. Ceci suggère que la modification géométrique due à l'existence d'un ménisque joue un rôle important dans la mesure.

2. THEORIE MODIFIEE DANS LE CAS DU MENISQUE

a) Origine des forces dans la région du ménisque.

Cherchons d'abord à quelle distance de la paroi du creuset se développent les forces qui amortissent les oscillations.

En présence de liquide on constate un accroîssement de la pseudo-période dû à l'entraînement par la paroi d'une mince couche de liquide, ce qui modifie le moment d'inertie. Il est donc facile de calculer l'épaisseur e de cette couche, connaissant la pseudo-période à vide. Cette épaisseur donne un ordre de grandeur de la distance moyenne cherchée.

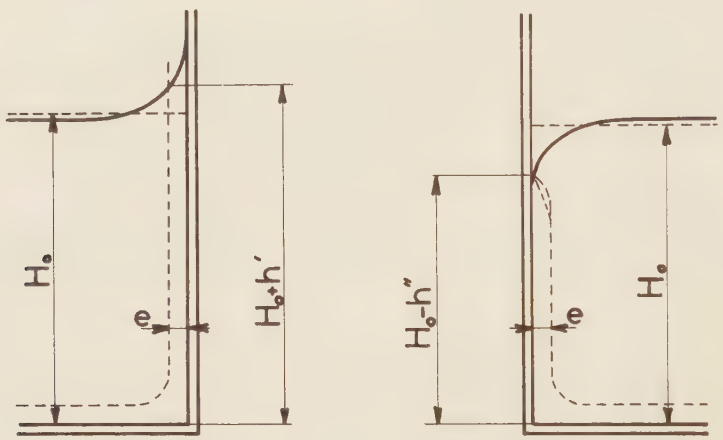

Fig. 3 - Origine de la correction h (cas d'une surface libre).

Dans tous les cas étudiés, cette distance est nettement inférieure au millimètre et généralement de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre. En se reportant à la figure 3, on constate que, les dimensions du ménisque étant supérieures au millimètre, la hauteur effective de contact liquide paroi ($H_0 + h'$ ou $H_0 - h''$), se trouve être assez différente de la hauteur moyenne calculée à partir de la masse : $H_0 = M / \pi R^2 \rho$.

La théorie devra donc être modifiée en conséquence pour tenir compte du défaut ou de l'excès de frottement au niveau du ménisque.

S'il existe un film superficiel rigide, il n'y a pas de modification essentielle, les valeurs des hauteurs h' et h" sont simplement changées (fig. 4). Cependant il peut arriver qu'on ne se rende pas compte de l'existence de ce film, et un effet de compensation peut se produire. Il est utile d'insister quelque peu sur cet effet, car il a certainement masqué l'influence du ménisque dans l'expérience de Schvidkovski indiquée au § 1. b).

Dans le cas d'une surface bloquée (mercure), la couche entraînée par le creuset se prolonge sous la surface (fig. 4) et selon la valeur du rayon, le frottement apparaissant en A pourra compenser, voire dépasser, l'absence de frottement en B. Si on fait l'hypothèse correcte sur la surface du mercure (n = 2), la formule (24) donne une erreur négative sur la viscosité (fig. 2), ce qui correspond bien à un ménisque convexe. Par contre, si, comme l'a fait Schvidkovski, on suppose n = 1 , le résultat sera augmenté car le frottement dont on ne tient pas compte sur la surface sera attribué à un frottement sur la paroi (en B sur la fig. 4). En fait dans ces conditions, la formule (24) donne une légère erreur positive dépendant de la hauteur de remplissage, mais la coïncidence avec la valeur admise de la viscosité du mercure a lieu justement pour une hauteur voisine de 1 cm (écart + 3 % avec l'asymptote). Ceci laisse déjà supposer que la méthode d'oscillation de torsion pourrait donner, pour les métaux, des valeurs de la viscosité plus faibles que la méthode capillaire .

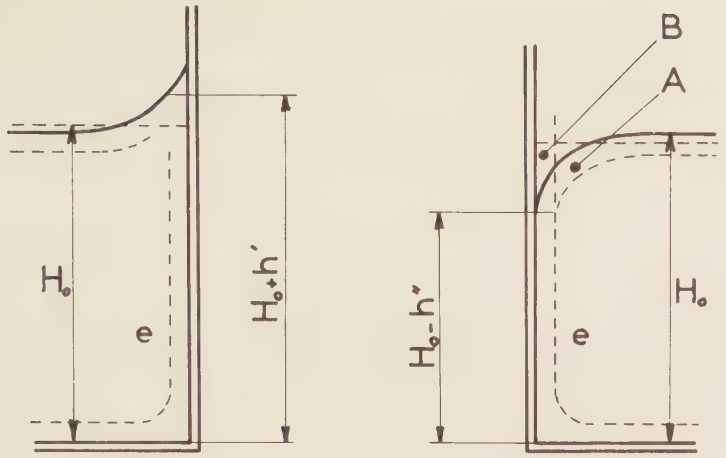

Fig. 4 - Origine de la correction h (cas d'une pellicule rigide).

b) Correction de ménisque h.

Les hauteurs $H_0 + h'$ et $H_0 - h''$ mises en évidence sur les figures 3 et 4, sont pratiquement impossibles à atteindre par le calcul. En effet elles dépendent non seulement de la viscosité du liquide par l'intermédiaire de l'épaisseur e, mais de l'angle de raccordement du liquide avec la paroi, c'est-à-dire de la matière du creuset, de la nature et de la pureté du liquide, ainsi que de l'atmosphère gazeuse le surmontant.

On peut cependant imaginer de remplacer le liquide réel par un liquide idéal possédant la même viscosité et la même densité, mais formant une surface plane. Il existe une hauteur $H_0 + h$ de ce liquide fictif, qui aura sur le mouvement de l'équipage mobile la même influence que le liquide réel. La correction h est une grandeur algébrique fonction du sens et de la hauteur du ménisque. Sous réserve que la hauteur totale soit suffisante pour que les effets du fond ne se fassent pas sentir ($H > 2,5\ R$), cette correction h dépendra uniquement des propriétés du ménisque et non de la hauteur H_0. Elle est parfaitement déterminée pour des conditions expérimentales identiques.

Pour obtenir une formule exacte, il suffit d'appliquer la théorie précédente au liquide fictif, c'est-à-dire de remplacer, lors du calcul du moment des forces de frottement, la hauteur H par la hauteur corrigée $H_0 + h$.

La modification n'apparaît qu'à partir de la formule (11), principalement dans le premier terme de L. L'examen du second terme montre qu'en toute rigueur la condition (21) doit être remplacée par $H_0 + h > 2,5\ R$, ce qui est d'ailleurs sans conséquences pratiques.

La principale transformation survient dans l'expression (22) qui devient :

$$L' + x\,L'' = 2\,V\,\frac{H_0 + h}{H_0}\,\rho\,\nu\,R\,\sqrt{\frac{q}{2\nu}}\,\sigma \qquad (27)$$

La correction h intervient également dans le développement de σ mais son influence y est beaucoup plus faible que dans (27).

La théorie est donc modifiée très simplement et on arrive aux formules d'utilisation que nous avons déjà publiées [20] :

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{MR\,\dfrac{(H_0 + h)}{H_0}}\right)^2 \frac{(\delta - \tau/\tau_0\,\delta_0)^2}{\tau\,\sigma^2} \qquad (28)$$

avec :

$$\sigma = A - \frac{3}{2}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right) - \frac{3}{8}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2 + \frac{2nR}{H_0 + h}\left(B - C\left(\frac{\delta}{2\pi}\right) - \frac{3}{64}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2\right) \qquad (29)$$

les notations étant les mêmes que précédemment.

La correction h ne peut être faite que par la comparaison d'au moins deux expériences réalisées avec des hauteurs de liquide différentes. On peut opérer par approximations successives, en utilisant au départ la formule élémentaire :

$$h \# \frac{H_1 . H_2 \left(\sqrt{\nu_1} - \sqrt{\nu_2} \right)}{H_2 \sqrt{\nu_2} - H_1 \sqrt{\nu_1}} \qquad (30)$$

où ν_1 et ν_2 sont les résultats de la formule (24) pour les hauteurs respectives H_1 et H_2. La valeur correcte de h est celle qui rend le résultat de la formule (28) indépendant de H_0.

La justification expérimentale de la correction de ménisque réside dans le fait que nous avons toujours pu trouver une valeur unique de h qui rend égaux les résultats de la formule (28) pour une série de hauteurs de remplissage croîssantes. La formule (24) donne des valeurs qui tendent asymptotiquement vers celui de la formule (28) quand H_0 croît.

Comme le montre la figure 2 la correction de ménisque ne peut en aucun cas être négligée. L'influence de h se fait particulièrement sentir dans (28). Par exemple pour le mercure dans un creuset de 1,5 cm de diamètre, la hauteur maximum étant 3,5 cm, la correction est h = - 0,08 cm et l'erreur minimum commise en négligeant h est de - 4,5 %. Dans l'expérience sur le mercure citée plus haut ($R = H_0 = 1$ cm), elle atteint - 18 %.

De toutes façons il reste toujours une incertitude sur h et la formule (28) ne peut conduire à des valeurs précises de la viscosité (limite : environ 2 %).

Puisqu'on est obligé de faire plusieurs mesures à des niveaux différents, il vaut mieux combiner les résultats obtenus pour éliminer h (au sens mathématique du terme). Ceci va entraîner une nouvelle modification de la formule de calcul pour en accroître la précision.

CHAPITRE IV

MÉTHODE VISCOSIMÉTRIQUE ABSOLUE PROPOSÉE

1. FORMULE MIXTE

Cette nouvelle formule permet le calcul de la viscosité cinématique en englobant les données de deux expériences faites avec des remplissages différents. La correction h n'intervient plus de façon importante.

a) Etablissement de la formule.

Les deux expériences étant faites à des hauteurs H_0 et H_0' on aura simultanément :

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{MR\left(\frac{H_0 + h}{H_0}\right)}\right)^2 \frac{(\delta - \tau/\tau_0\ \delta_0)^2}{\tau\ \sigma^2} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{M'R\left(\frac{H_0' + h}{H_0'}\right)}\right)^2 \frac{(\delta' - \tau_0'/\tau_0'\ \delta_0')^2}{\tau'\ \sigma'^2} \qquad (31)$$

Les grandeurs primées correspondent au niveau bas. L'amortissement à vide n'est pas rigoureusement le même dans les deux essais, car les propriétés des fils de suspension dépendent de la charge.

En appliquant une identité classique, et en posant $\Delta M = M - M'$, il vient :

$$\boxed{\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{R\ \Delta M}\right)^2 \left[\frac{\delta - \tau/\tau_0\ \delta_0}{\sqrt{\tau}\ \sigma} - \frac{\delta' - \tau'/\tau_0'\ \delta_0'}{\sqrt{\tau'}\ \sigma'}\right]^2} \qquad (32)$$

La correction h ne subsiste que dans les expressions σ et σ', qui ont la même signification que précédemment.

b) Calcul de la viscosité.

On doit faire une série d'expériences dans les mêmes conditions. Un premier groupe sera fait avec des rapports $H/R \approx 2,5$, le deuxième avec des valeurs nettement supérieures de H/R.

En utilisant deux des expériences, on commencera par déterminer une première valeur de h et de ν, par la méthode exposée au chapitre III (formule 28).

Ceci permet de calculer pour chaque niveau les expressions $(\delta - \tau/\tau_0\ \delta_0)/\sqrt{\tau}\ \sigma$, où on utilise les valeurs précédemment trouvées pour le calcul de σ.

On applique finalement la formule (32) à tous les groupes possibles de deux expériences ayant été faites avec des niveaux nettement différents. Si on a fait p expériences à bas niveau, et q expériences à haut niveau, on obtient ainsi pq mesures de la viscosité. Nous avons généralement adopté : $p = q = 2$ ou 3.

c) Propriétés de la formule mixte.

Le principal avantage de cette formule est de tolérer une erreur notable sur h sans que le résultat en soit affecté. Par exemple une erreur de 10 % sur h peut n'introduire qu'une erreur inférieure à 0,1 % sur la viscosité. Nous avons pu constater par la pratique que cette formule possédait d'autres propriétés.

On peut faire une hypothèse fausse sur l'état de la surface : par exemple supposer n = 1 (surface libre) pour le mercure recouvert d'un film superficiel. Il est alors nécessaire d'utiliser une hauteur h très différente, mais la formule (32) donne un résultat inchangé.

C'est donc réellement une formule asymptotique qui ne concerne qu'une tranche idéale de liquide limitée par un cylindre et deux surfaces planes sans frottement. Les effets des extrémités sont éliminés par différence. Ceci provient de ce que, dans l'expression du moment des forces de frottement, les termes tenant compte des effets du fond et de la surface sont additifs, dès que la condition (21) est satisfaite.

2. AVANTAGES DE LA METHODE PROPOSEE

Cette méthode tire tous ses avantages de son caractère différentiel. On peut supposer, a priori, qu'elle est beaucoup moins sensible que la méthode directe à une perturbation inconnue, mais reproductible, localisée aux extrémités d'une colonne cylindrique de hauteur $H > 2,5\ R$. Nous avons vérifié ce fait dans différents cas.

a) Perturbation au fond.

Une telle perturbation viendra, par exemple, d'un défaut d'usinage au raccord des surfaces plane et cylindrique. On peut le simuler en déposant au fond d'un creuset un anneau modifiant la géométrie du système oscillant. Le calcul de la viscosité selon la méthode ci-dessus, fait intervenir une correction h différente de celle utilisée pour un fond parfaitement plat, mais la valeur asymptotique de la viscosité, donnée par la formule (32), reste inchangée.

Ceci est heureux, car les creusets réfractaires utilisés à haute température, ne peuvent avoir une géométrie parfaite du fond. Il est cependant possible de faire des mesures absolues si l'usinage de la partie cylindrique est satisfaisant.

b) Perturbation à la surface.

La présence d'un ménisque constitue la perturbation la plus fréquente, et nous avons déjà montré qu'il est possible d'en tenir compte. Nous avons voulu aller plus loin, et vérifier que la méthode proposée resterait utilisable au cas où le film superficiel serait, non plus rigide, mais doté d'une viscosité différente de celle de la masse ($1 < n < 2$).

Nous avons procédé aux expériences suivantes, pour le mercure, dans un même creuset : une première série de mesures a été faite avec une surface libre, une deuxième série avec une couche de 1 mm d'eau distillée sur la surface du mercure, puis une troisième avec une couche de 3 mm. En présence d'eau le calcul montre que la perturbation se traduit par une augmentation de la valeur algébrique de h ; dans la première série, h est négatif : dans la deuxième série, h est presque nul et dans la dernière h est positif. Les calculs sont faits en ne considérant que la masse du mercure, et en adoptant $n = 2$ dans le calcul de σ (surface rigide). Toutes les séries d'expériences donnent pratiquement la même valeur asymptotique pour la viscosité du mercure, les écarts étant inférieurs aux erreurs expérimentales (0,5 % en mesures relatives). Cette valeur est conservée si on suppose $n = 1$ dans σ ; la seule modification est une forte augmentation des valeurs de h.

Tant que la précision des mesures ne dépasse pas 0,5 % ce qui est actuellement une extrême limite aux températures élevées, l'emploi de cette méthode est expérimentalement justifié pour la mesure absolue de la viscosité de métaux recouverts par un flux protecteur.

c) Liquides volatils.

Dans la formule (32) la masse n'intervient pas directement. Pour des liquides volatils (dont certains métaux sous vide), si on peut rendre reproductible la perte de masse, on pourra obtenir la viscosité en n'introduisant dans le calcul que la différence, connue avec précision, des deux masses de départ.

3. SOURCES D'ERREURS ET CORRECTIONS

Les principales sources d'erreur sont des différences entre les conditions expérimentales des deux essais utilisés simultanément.

a) Différence d'amortissement à vide.

Il est indispensable de tenir compte des variations de δ_0 et τ_0 avec la température et la nature de l'atmosphère gazeuse. Cette atmosphère doit être reproductible. On doit également noter que la valeur de δ_0 et τ_0 dépend de la charge appliquée au fil et que cette charge diffère dans les deux expériences que l'on rapproche.

b) Variation de la nature du ménisque.

Le ménisque doit garder la même forme dans une série d'expériences. La reproductibilité des mesures à niveau égal est une bonne preuve de la constance du ménisque. A ce sujet nous pensons qu'il est plus sûr de travailler avec une surface complètement rigide, car dans le cas contraire on ne sera jamais certain d'obtenir une surface idéalement libre. En effet une variation considérable de la tension superficielle d'un liquide peut avoir lieu sans que la viscosité de la masse en soit affectée.

c) Différence de température.

La température doit être identique pour les mesures que l'on rapproche. Il est donc absolument indispensable d'assurer l'homogénéité thermique dans le four. En effet la température moyenne du creuset ne doit pas dépendre de la hauteur de remplissage.

d) Composition des échantillons.

Il est évident qu'on ne doit comparer que des liquides de même nature. En particulier, dans le cas des alliages ou de mélanges, les teneurs doivent être soigneusement contrôlées.

e) Cônicité du creuset.

Il peut arriver, particulièrement pour les réfractaires, que l'usinage ne soit pas parfait, et que le creuset présente une légère cônicité. En toute rigueur il faut tenir compte de la variation du rayon. La correction se fait en utilisant une formule telle que :

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{\Delta M}\right)^2 \left[\frac{\delta - \tau/\tau_0\ \delta_0}{R\sqrt{\tau}\ \sigma} - \frac{\delta' - \tau'/\tau_0'\ \delta_0'}{R'\sqrt{\tau'}\ \sigma'}\right]^2 \qquad (33)$$

R et R' étant les rayons moyens dans les deux expériences. Dans la suite nous utiliserons des creusets d'alumine présentant des variations de $\pm 0{,}002$ cm sur le rayon. La correction est très faible et ne dépasse pas 0,1 %.

f) Vitesse d'évaporation.

Pour profiter de l'effet différentiel sur les masses, il faut adopter des cycles thermiques identiques et assurer une vitesse d'évaporation indépendante de la hauteur de remplissage (orifice très inférieur à la section du creuset).

g) Autres sources d'erreurs.

Il existe une série d'erreurs possibles qui affectent aussi bien une mesure isolée. Ce sont, par exemple, la condensation de métal sur une partie de l'équipage mobile, ou un excentrement de l'axe du creuset par rapport à l'axe de rotation. Schvidkovski a complètement étudié ces questions dans sa monographie [12], et montré en particulier que la mesure était très peu sensible à un excentrement même notable (0,1 et 1 % sur le décrément logarithmique pour des excentrements de 10 et 40 % du rayon respectivement).

Il ne faut pas omettre également de corriger la valeur du rapport K/R en fonction de la température. Signalons, à ce propos, une disposition pratique : si le moment d'inertie de la partie chaude de l'équipage mobile est égal à la moitié du moment d'inertie total, le rapport K/R est strictement indépendant de la température.

4. REMARQUES SUR L'EMPLOI D'UNE MESURE UNIQUE

Ce qui précède montre suffisamment que la méthode d'oscillations de torsion avec surface libre ne permet pas une mesure absolue à partir d'un seul niveau de remplissage.

Cette méthode est fréquemment employée pour des mesures relatives à niveau constant. En toute rigueur il est impossible, pour un appareil donné, d'établir une correspondance biunivoque entre décrément logarithmique des oscillations et viscosité du liquide. En effet une variation de forme du ménisque d'un métal à l'autre donnerait des effets absolument analogues à une variation de viscosité.

Cette circonstance échappe très fréquemment, car le cas de compensation de l'effet de ménisque par un film superficiel, cité pour le mercure, est assez répandu pour les métaux. Les erreurs sont généralement inférieures à 3 % et peuvent être noyées dans la dispersion expérimentale. Il subsiste cependant un grave risque d'erreur pour les métaux, si un tel film ne se forme pas systématiquement.

Répétons encore qu'une méthode relative doit, au même titre qu'une méthode absolue, posséder une théorie complète. Au vu de la théorie des viscosimètres à oscillations de torsion, on constate que si on utilise une "constante" d'un appareil, ce devra être nécessairement le seul rapport K/R à un facteur numérique près.

Si on veut s'affranchir de l'influence du ménisque et de la correction correspondante, il faut utiliser une surface plane matérielle avec toutes les difficultés que cela comporte (réalisation, remplissage, modification géométrique par dilatation du liquide.

CHAPITRE V

CONSTRUCTION DU VISCOSIMÈTRE

Le viscosimètre utilisé a été construit en plusieurs étapes. Au départ il ne comportait, outre l'équipage mobile, qu'une enceinte dans laquelle on pouvait faire le vide et un four. L'appareil était à l'origine très sensible aux vibrations du sol, ce qui laissait envisager une automatisation permettant le fonctionnement de nuit. Cette automatisation a dû être réalisée quand on s'est rendu compte de la nécessité de faire des séries de mesures dans les mêmes conditions. La reproductibilité est en effet meilleure avec une commande automatique qu'avec une commande manuelle.

L'appareil comprend essentiellement :

- l'enceinte étanche et ses annexes (pompes, four).
- les équipages mobiles.
- le dispositif de commande et de régulation.

et a déjà fait l'objet d'une publication [21].

1. L'ENCEINTE ETANCHE

Les chiffres figurant dans la description sont relatifs à la figure 5. L'enceinte proprement dite, réalisée en acier inoxydable, est constituée d'un tube laboratoire 1, d'une chambre cylindrique 2 renfermant le support de l'équipage mobile et le dispositif de lancement, enfin d'un chapeau 3 abritant le fil de suspension 4 et sa colonne support 5. La chambre est munie, vers l'avant, d'une glace permettant l'observation des oscillations. Une large canalisation 6 conduit à une pompe à diffusion de vapeur d'huile 7. Une autre canalisation 8 permet l'introduction de gaz dans l'appareil.

La pression dans l'enceinte peut varier de 10^{-4} à 1500 mm de Hg, cependant, dans la pratique, on n'utilise guère que des pressions de quelques cm de Hg, suffisamment faibles pour éviter la convection, tout en freinant la vaporisation du liquide étudié. Les mesures de pression sont faites au moyen, soit d'un manomètre différentiel 9, soit d'une jauge à ionisation 10.

Le tube laboratoire, dont les extrémités sont refroidies par une circulation d'eau, est entouré par un four à résistance de Kanthal d'une puissance de 1800 watts et possédant une forte inertie thermique. L'enroulement est constitué de spires boudinées produisant au centre du tube un champ magnétique très faible. Nous nous sommes assurés que la pseudo-période et le décrément logarithmique des oscillations d'un creuset rempli de métal étaient identiques, que le four soit coupé ou à pleine puissance.

Dans l'intérieur du tube laboratoire sont disposés un moufle et une série d'écrans dont le but est d'assurer une bonne homogénéité de température. Il existe une zone isotherme à 0,5°C près sur une hauteur de 8 cm, supérieure à celle des creusets. La partie supérieure de cette zone est très légèrement plus chaude, ce qui évite la convection du liquide et permet la refusion d'un métal dans le creuset, sans démoulage.

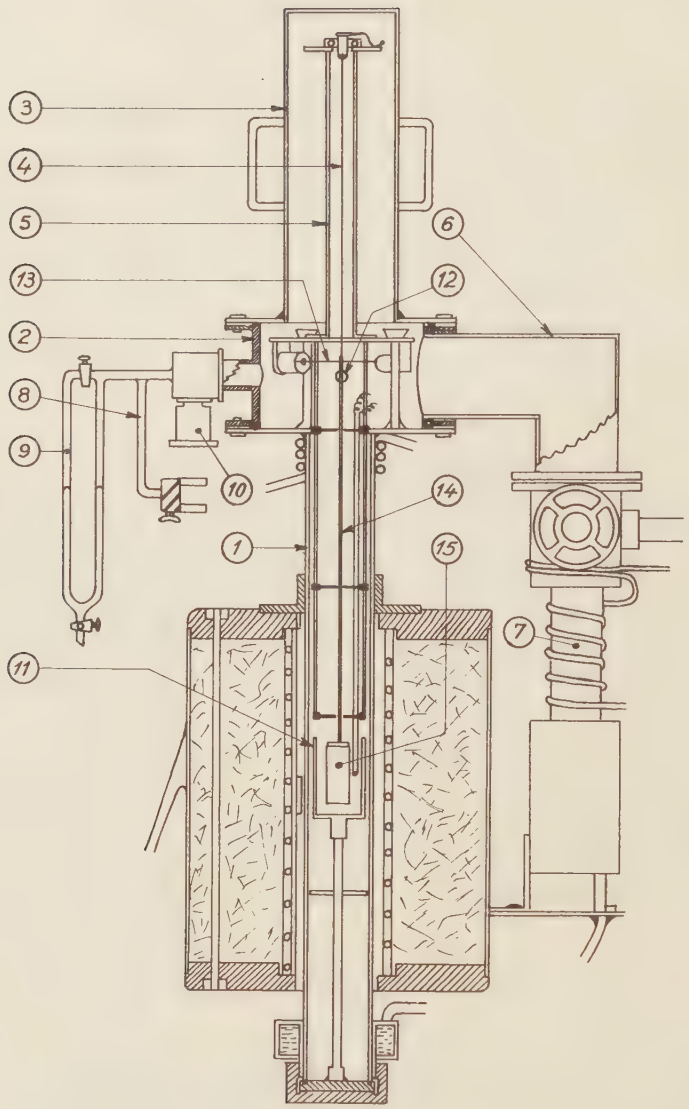

Fig. 5 - Coupe du viscosimètre.

La température peut atteindre 900°C. Elle est mesurée à l'aide d'un couple Chromel-Alumel placé à trois millimètres de la paroi du creuset. L'écart de température avec l'intérieur du creuset a été étalonné et est inférieur à 1°C.

La figure 6 représente une vue extérieure de l'enceinte et du four.

2. LES EQUIPAGES MOBILES

Au cours de nos travaux nous avons utilisé plusieurs équipages mobiles, de façon à adapter au mieux la période, le rayon du creuset et le moment d'inertie pour chaque problème particulier.

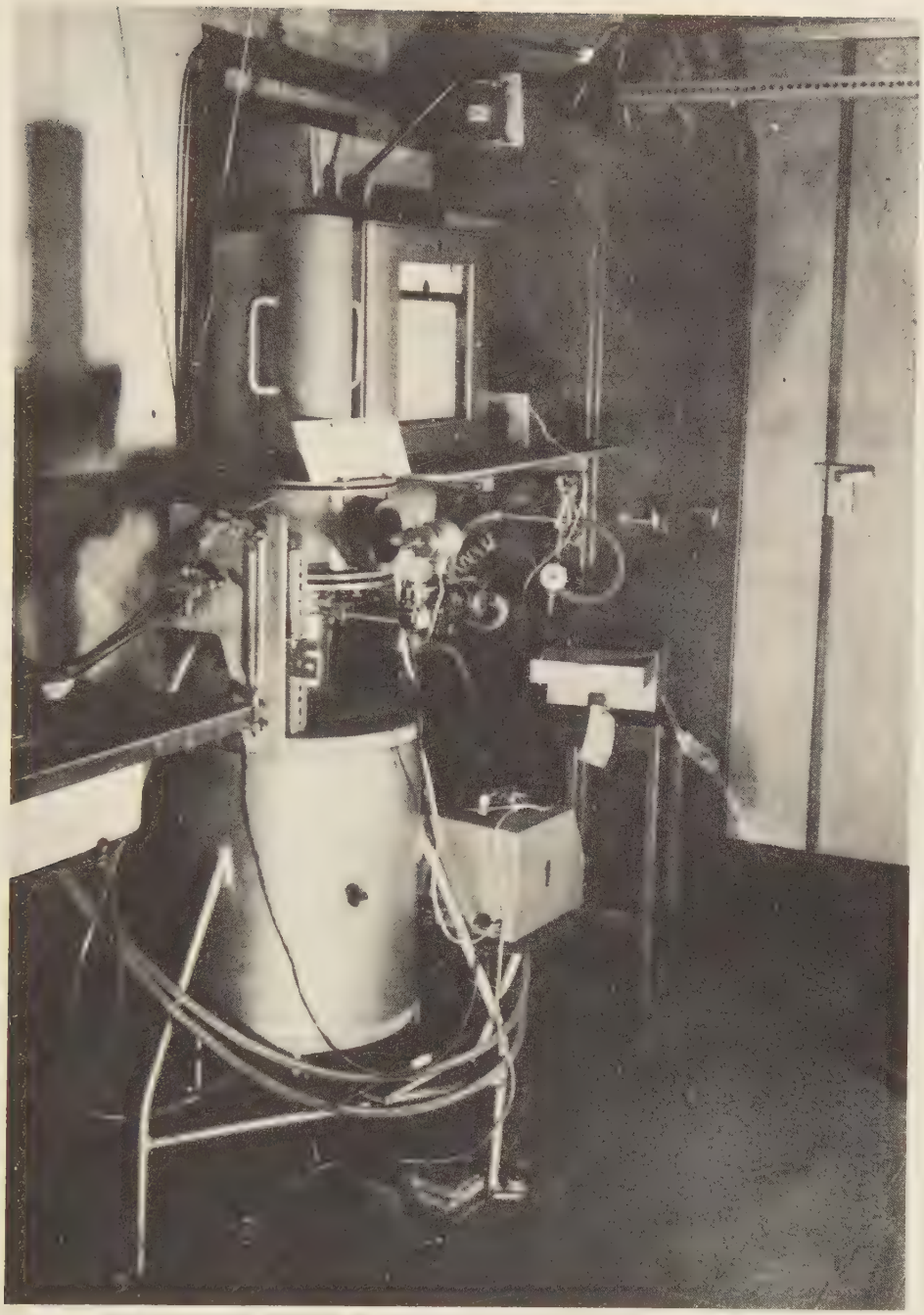

Fig. 6 - Vue extérieure de l'enceinte.

Les grandeurs caractéristiques d'un équipage sont :

- le moment d'inertie K (fonction de la température),
- le rayon du creuset (id.),
- le décrément logarithmique et la pseudo-période à vide (fonctions de la température et du gaz adopté).

Nous nous bornerons ici à une description générale, les valeurs numériques utilisées étant données dans la suite pour chaque étude.

a) Construction de l'équipage mobile.

Simplicité et légèreté sont de règle, car le moment d'inertie total doit être de 100 à 200 cgs pour que la précision des mesures soit optima. Pour empêcher un échauffement anormal du fil de suspension on le relie au creuset par une longue tige d'acier inoxydable. Il a été prévu une séparation facile de cette tige en deux parties pour éviter une détérioration du fil de suspension lors d'une manipulation du creuset. La reproductibilité de l'assemblage est assurée par un guidage cylindrique (fig. 7).

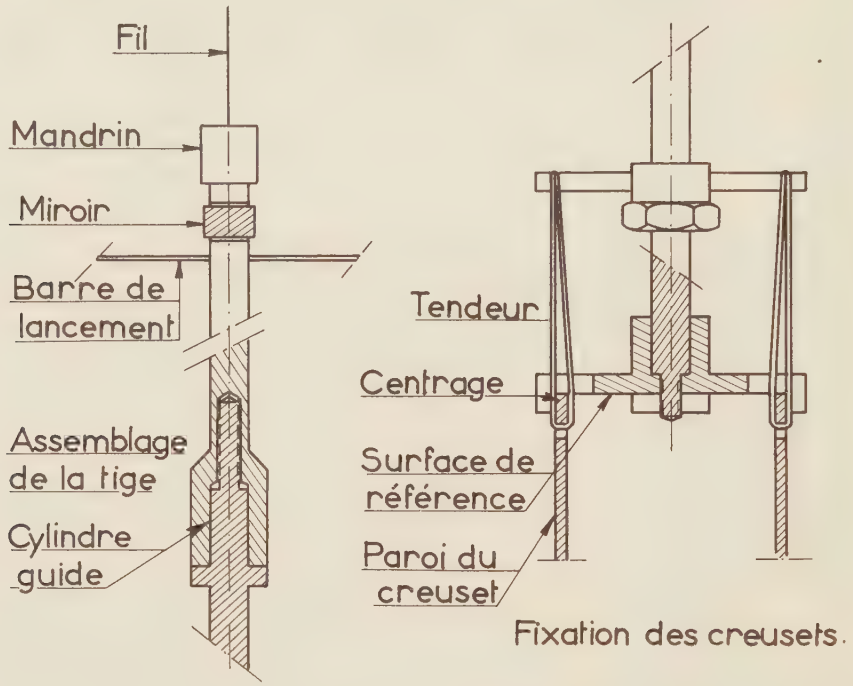

Fig. 7 - Construction de l'équipage mobile.

La partie supérieure de la tige supporte un miroir concave pour l'observation des oscillations, ainsi qu'une barre horizontale en fer pour le lancement. L'impulsion initiale est donnée par deux bobines d'électro-aimant sans noyaux, dont la rémanence fausserait les mesures de période et de décrément.

b) Les creusets et leur fixation.

Nous avons utilisé une série de creusets de divers rayons, réalisés en laiton, pyrex, Afcodur, duralumin ou alumine frittée. Les mesures absolues ont été faites dans des creusets d'alumine frittée dont la partie cylindrique est rectifiée intérieurement ; le fond présente un léger congé de raccordement avec la paroi cylindrique.

Le mode de fixation des creusets est indiqué sur la figure 7. Le dispositif adopté permet un montage absolument reproductible. L'effort de fixation est fourni par deux tendeurs ayant le même coefficient de dilatation que la tige, et dont le fluage est négligeable pendant la durée d'une expérience (36 heures). Ces tendeurs passent par des trous pratiqués dans l'alumine et appliquent le creuset contre une surface de référence.

Des démontages successifs de la tige et du creuset n'entraînent pas de variation de période supérieure à 0,01 % (erreur expérimentale).

c) Fils de suspension et choix des périodes.

Un fil de suspension parfait devrait posséder simultanément un amortissement faible et constant, une limite élastique élevée et une bonne résistance à des flexions accidentelles. Ces propriétés sont contradictoires. Un fil d'alliage à frottement interne faible sera fragile ; un fil très résistant donnera un amortissement considérable. Nous avons utilisé successivement du tungstène, du cuivre et de l'acier. Le fil d'acier a été conservé en raison de sa grande résistance. Le fil doit être soigneusement étalonné en fonction de la température, de la charge ainsi que du temps à charge constante.

La solution idéale serait de séparer les fonctions de support et de couple de rappel. On pourrait par exemple utiliser un fil de suspension très long et un ressort spirale pour le rappel ; mais l'encombrement serait considérable. Dans l'avenir une bonne solution sera d'assurer la sustentation de l'équipage mobile par un électro-aimant asservi. Le décrément à vide pourrait être ainsi une fonction de la seule température.

Le diamètre et la longueur du fil de suspension sont déterminés à partir du moment d'inertie pour avoir une période adaptée au mieux au problème étudié. On peut se reporter à l'ouvrage de Schvidkovski [12] pour le calcul des équipages suspendus.

Signalons que pour avoir une bonne stabilité dynamique, les trois périodes des oscillations possibles :

- torsion,
- oscillations en pendule avec amplitude maxima au creuset,
- oscillations avec maxima au point d'attache du fil à la tige,

ne doivent pas être dans des rapports simples. Il est surtout important d'éviter un couplage entre les deux premières car ceci fausse complètement les mesures de décrément.

3. DISPOSITIF DE COMMANDE ET DE REGULATION

Un système complexe, comprenant la régulation de la température, a été construit pour assurer le fonctionnement automatique du viscosimètre.

a) Régulation et enregistrement de la température.

Il est très important d'avoir une définition soignée de la température pour une mesure de viscosité. Il est souvent illusoire de dépasser une précision de 1 à 2 %, si la température n'est pas connue à mieux de 1°C près.

Nous avons réalisé un prototype de régulation électronique proportionnelle. La résistance du four est alimentée en série avec une self saturable possédant deux circuits de commande indépendants fonctionnant en opposition. Le premier circuit de commande est traversé par un courant $I_t + I_0$, I_t étant le courant de commande correspondant à la puissance nécessaire pour atteindre la température t sans régulation, I_0 le courant de repos du régulateur électronique. Le deuxième circuit est traversé par $I_0 \pm I_{reg}$ courant de sortie du régulateur, représenté sur la figure 8 en fonction de l'écart de température, I_{reg} étant la variation du courant de commande correspondant à une variation de température. La grandeur d'information est constituée par la tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone à très faible dissipation par effet Joule, dont un élément est une résistance de platine située dans le four face aux enroulements. Avec une telle régulation on n'observe pas d'os-

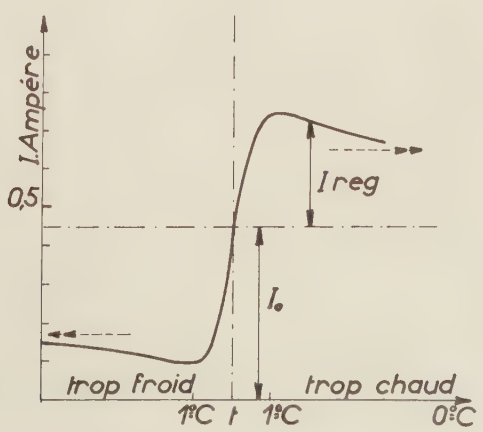

Fig. 8 - Courant de sortie du régulateur.

cillations ou de fluctuations dépassant ± 0,15°C à 500°C. La dérive ne dépend que de la stabilité des éléments du pont. Le fil de platine étant en atmosphère oxydante et le coefficient de température de la résistance associée étant très faible, nous n'avons pas observé de dérive (celle-ci reste très inférieure à 0,25°C par jour).

La température est enregistrée au moyen d'un potentiomètre électronique de sensibilité 5 mv. Pour les tensions supérieures, un pas-à-pas (type téléphone) introduit une fém. d'opposition très constante obtenue par division de la tension aux bornes d'un accumulateur au plomb.

Les soudures de référence sont placées dans un thermostat réglé à 40°C.

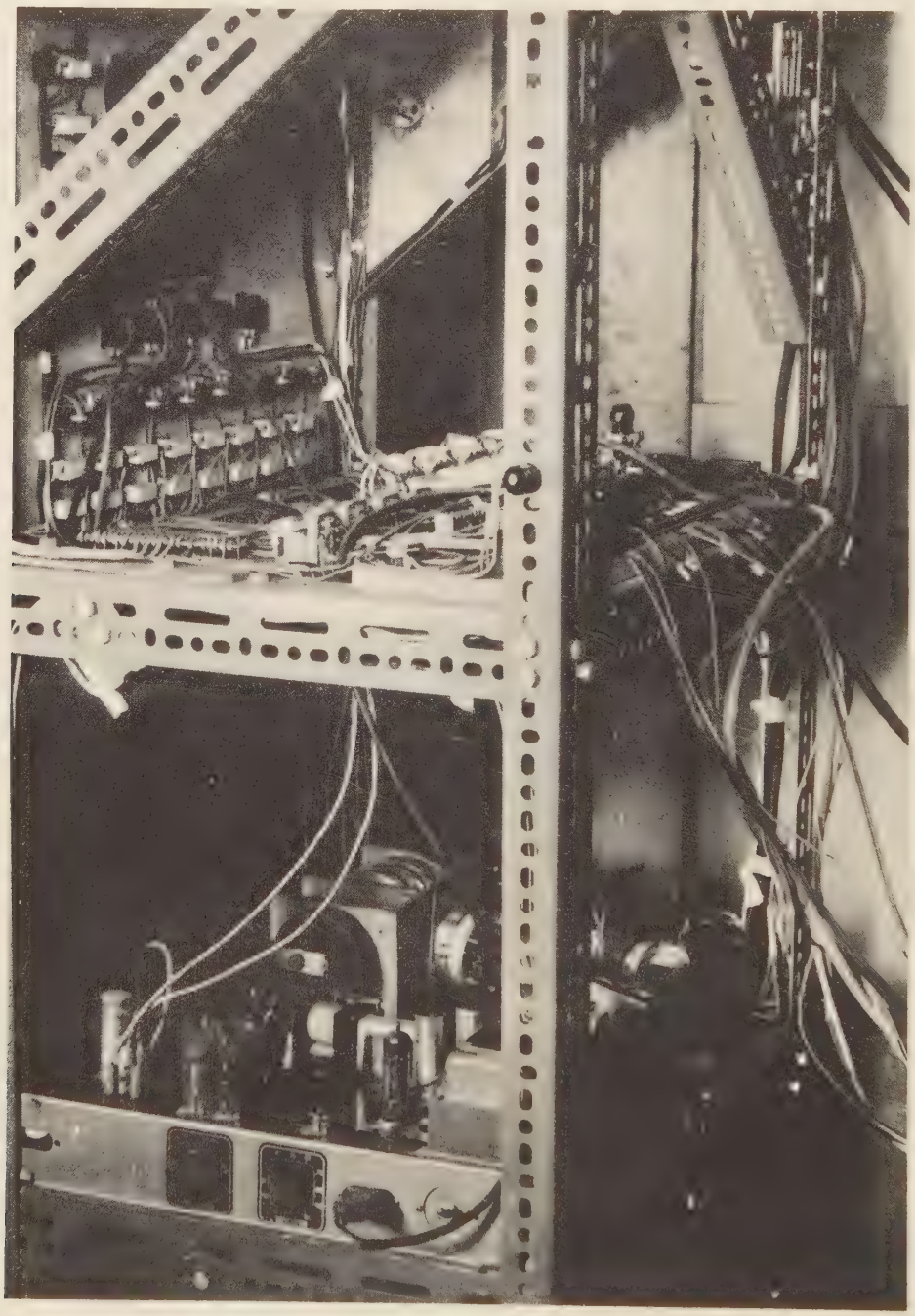

Fig. 9 - L'armoire de commande.

Les températures sont ainsi mesurées et enregistrées à 1°C près compte tenu de l'erreur d'étalonnage du couple.

b) Programme de mesure.

Toutes les mesures sont faites à température constante. Un ensemble de combinateurs spéciaux réalisés au laboratoire, assure la succession des paliers de température et à chaque palier donne tous les ordres nécessaires à l'exécution de trois mesures. L'élévation ou l'abaissement réglable de température entre deux séries de mesures est obtenu par la rotation de deux rhéostats couplés, l'un agissant sur le courant I_t (voir § précédent), l'autre étant une des résistances du pont de mesure de la régulation. Le temps séparant deux paliers est réglable de 60 à 80 minutes pour permettre l'établissement de l'équilibre thermique.

La figure 9 représente une partie de l'armoire de commande renfermant la régulation et le programme. La figure 10 donne une vue générale de l'installation.

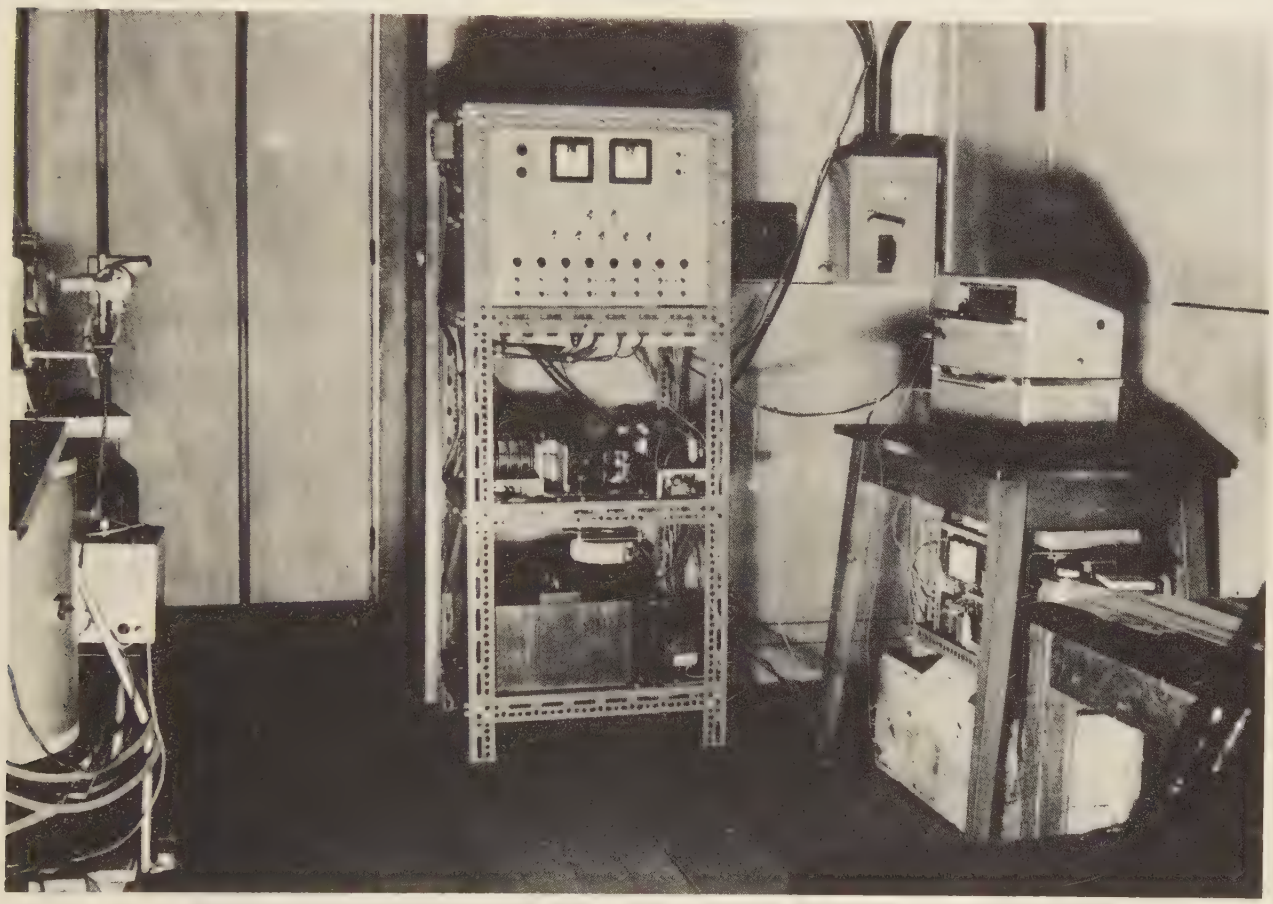

Fig. 10 - Vue générale de l'installation.

4. MESURE DE LA VISCOSITE

Toutes nos déterminations de viscosité ont été faites en utilisant la formule mixte (32). Les grandeurs intervenant dans cette formule sont toutes mesurées et nous n'avons jamais employé de "constante" non explicitée. Sauf indication contraire nos mesures ont un caractère absolu. La précision globale escomptée étant de 1 %, il est nécessaire de déterminer toutes les variables à 0,1% près.

a) Moment d'inertie.

C'est une des mesures fondamentales et elle introduit une grande partie de l'erreur totale. Le moment d'inertie K est déterminé par comparaison avec des étalons en forme de disques dont le moment est calculé à partir de leurs cotes et de leur masse.

Les étalons sont réalisés par paires de masse égale et de diamètres différents, avec un usinage très soigné, dans des métaux recuits, purs ou peu alliés (aluminium, fer extra-doux).

L'emploi de deux étalons de masse égale est nécessaire pour éliminer l'effet de la variation de période à vide en fonction de la surcharge du fil. Les étalons sont munis d'un alésage s'ajustant sur le guide cylindrique d'assemblage des deux parties de la tige (fig. 7). En présence d'un étalon de moment d'inertie K' la période du système devient τ', avec l'autre étalon de moment K'' elle est égale à τ''. Le moment d'inertie cherché est :

$$K = \frac{K' - (\tau'/\tau'')^2 K''}{(\tau'/\tau'')^2 - 1} \qquad (34)$$

La valeur adoptée est la moyenne de plusieurs mesures indépendantes. Les périodes sont déterminées à 0,01 % près et l'erreur sur K est d'environ 0,2 %.

b) Masse de liquide et rayon du creuset.

La masse de liquide est facilement mesurée avec une balance uniplateau. Le rayon interne des creusets d'alumine a été déterminé avec la plus grande précision possible par les Etablissements Solex.

c) Enregistrement des oscillations.

Une détermination d'un décrément logarithmique à 0,1 % près exige l'enregistrement de toutes les oscillations. A la méthode photographique, nous avons substitué l'emploi d'un suiveur de spot Photodyne. Le décrément est déduit d'une mesure précise des élongations (1/10 mm sur 200 mm d'amplitude initiale) avec les corrections nécessitées par l'épaisseur du trait et l'enregistrement rectiligne. Les écarts dynamiques du suiveur de spot étant fonction des dérivées successives de l'élongation, n'introduisent pas d'erreur sur le décrément tant que la décroissance est exponentielle.

L'enregistrement complet de la courbe a l'avantage de dénoncer toutes les oscillations parasites qui pourraient fausser la mesure.

d) Mesure des périodes.

Pour la mesure des périodes, on enregistre avec une caméra à déroulement continu une tension alternative de 50 Hz appliquée sur les plaques de déflexion verticale d'un oscillographe. Sur la sinusoïde ainsi obtenue, on repère les passages du système au point d'équilibre par de légères déviations horizontales produites par un contact placé sur le suiveur de spot. Un autre contact placé sur le circuit de Wehnelt de l'oscillographe, et actionné par un pendule produit des renforcements servant de base de temps. On peut estimer 2/1000 seconde avec ce dispositif.

Cependant les variations de période sont plus faibles qu'on ne l'avait cru en construisant l'appareil. Les valeurs mesurées de nuit peuvent être connues par interpolation et on se contente le plus souvent de mesures au chronomètre.

5. PRECISION DES MESURES

Quand l'appareil est utilisé en viscosimètre absolu, l'erreur totale escomptée est de l'ordre de 1 %. Pour des mesures relatives on considère le rapport K/R comme une constante qu'on détermine avec un liquide de viscosité connue ; dans ce cas l'erreur est d'environ 0,5 %. Ce serait la méthode la plus recommandable si on connaissait avec certitude la viscosité de quelques métaux.

La précision obtenue est limitée par la construction de l'appareil et par l'erreur sur la mesure de la température. La méthode viscosimétrique proposée peut être rendue beaucoup plus précise par une construction très soignée, l'emploi d'étalons d'inertie très bien connue et ceci pour des mesures à température ambiante ou peu élevée.

DEUXIÈME PARTIE

MESURES DE VISCOSITÉ

CHAPITRE VI

MESURES A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

Nous décrirons dans ce chapitre les premières mesures qui ont été faites avec l'équipage mobile le plus précis dont nous disposions, et qui a seul été utilisé pour des mesures absolues de viscosité.

Les mesures effectuées à l'ambiante comprennent d'une part les déterminations des diverses caractéristiques de l'équipage mobile (moment d'inertie, rayon du creuset), d'autre part des déterminations de la viscosité du tétrachlorure de carbone et du mercure [22].

L'équipage mobile utilisé a été conçu pour donner le maximum de précision dans le cas des métaux de densités comprises entre 5 et 10 g/cm^3, et dont la viscosité dynamique est de 1 à 3 centipoises. Le tétrachlorure de carbone et le mercure sont donc des cas limites d'utilisation et la précision ne sera pas optimum. Elle sera cependant suffisante pour montrer l'accord de notre méthode avec la méthode capillaire quand cette dernière ne fait intervenir que des corrections d'énergie cinétique faibles, et pour mettre en évidence un désaccord quand la dite correction devient importante.

1. MESURE DES CARACTERISTIQUES DE L'EQUIPAGE MOBILE

a) Rayon des creusets.

Nous disposons d'une série de six creusets rectifiés en alumine frittée, dont les rayons ont été déterminés par les Etablissements Solex.

Dans la présente étude, seuls ont été utilisés les deux meilleurs, dont le rayon moyen est dans les deux cas de 1,004 ± 0,002 cm à 20°C, la cônicité étant de l'ordre de 0,002 cm sur la hauteur employée, ce qui n'introduit pas de modification significative des résultats.

Nous désignerons ces creusets par A et B, le creuset A présentant un congé de raccordement entre le fond et la partie cylindrique plus faible que celui du creuset B.

b) Moment d'inertie total.

Les mesures ont été faites suivant la méthode indiquée au chapitre V, et par l'utilisation de la formule (34). Nous avons employé trois paires de disques de masses égales deux à deux, ce qui donne trois mesures indépendantes et concordantes du moment d'inertie total K.

Avec le creuset A la valeur moyenne adoptée est de 195,8 ± 0,3 cgs à 20°C. Avec le creuset B, dont la masse est légèrement supérieure, le moment total est porté à 196,1 ± 0,3 cgs à 20° C.

c) Décrément logarithmique et pseudo-période à vide.

Les mesures à l'ambiante ont été effectuées dans l'air. Le décrément logarithmique et la pseudo-période sont respectivement : $\delta_0 = 0,00880 \pm 0,00005$ et $\tau_0 = 4,840 \pm 0,005$ s.

En présence de mercure δ_0 est augmenté de 1 % environ sous l'effet de la charge, à laquelle τ_0 est relativement moins sensible.

2. VISCOSITE DU TETRACHLORURE DE CARBONE

Des mesures ont été faites à 10° et 20°C en utilisant les deux creusets. La masse de liquide au moment de la mesure est obtenue par extrapolation de la variation de masse en fonction du temps, due à la grande volatilité du tétrachlorure de carbone. Cette masse est connue à 1 cg près.

Les valeurs numériques permettant le calcul de ν sont rassemblées dans le tableau I.

L'accord très satisfaisant avec les résultats de la méthode capillaire [23] montre qu'il n'y a par d'erreur importante dans la détermination des caractéristiques de l'appareil. Toutefois il ne faut pas se laisser abuser par une coincidence numérique heureuse, la précision de nos mesures est en réalité d'environ 1 %.

3. VISCOSITE DU MERCURE

a) Provenance du mercure.

Nous avons utilisé d'une part du mercure aussi pur que possible obtenu au laboratoire par distillation et filtrage. Dans une autre série de mesures nous avons employé du mercure R. P. pour analyse.

Dans les deux cas les impuretés sont presque exclusivement des impuretés métalliques en solution, entraînées par le mercure, et dont la teneur est très faible. Compte tenu de nos connaissances sur la viscosité des alliages métalliques, une telle teneur en éléments d'addition ne peut affecter la viscosité de façon significative (de l'ordre de quelques unités pour mille).

b) Conditions expérimentales.

Bien qu'il soit possible d'obtenir du mercure dont la surface soit parfaitement libre, il est fréquent que ce métal soit recouvert d'une très mince pellicule superficielle à caractère rigide. Les impuretés de la surface (une fraction de milligramme pour 100 g) ont une action certaine sur la tension superficielle, mais ne modifient pas les propriétés de la masse. Lors d'une mesure de viscosité l'expérience montre que les résultats sont beaucoup plus reproductibles en présence de cette pellicule, et nous avons toujours opéré dans ces conditions en tenant compte du frottement sur la surface additionnelle ainsi créée.

Nous avons procédé à quatre séries de mesures de la viscosité du mercure :

a) une première série en utilisant l'appareil muni du creuset A et du mercure préparé au laboratoire.

b) Afin d'éliminer l'influence d'une irrégularité éventuelle de la forme du creuset, nous avons fait une deuxième série de mesures dans le creuset B.

c) Dans le but de déceler une erreur possible sur le moment d'inertie, nous avons, dans une troisième série, ajouté à l'équipage mobile un étalon d'inertie connue. Dans ces conditions le moment total est porté à 286,0 ± 0,3 cgs à 20°C. Le décrément logarithmique et la pseudo-période à vide deviennent : $\delta_0 = 0{,}00760$ et $\tau_0 = 5{,}850$ s.

d) Toutes les mesures précédentes ont été faites avec du mercure préparé au laboratoire. La quatrième série est relative au mercure R. P., les conditions expérimentales étant les mêmes qu'au §a.

Une série de mesures comprend généralement trois essais à bas niveau et trois à haut niveau, ce qui en combinant deux à deux les niveaux différents, conduit à neuf valeurs distinctes de la viscosité. L'une des séries, ne comportant que deux mesures à chaque niveau ne fournit que quatre valeurs de la viscosité.

Tableau I

	ϑ °C	M (g)	δ	τ (s)	h cm	ν valeur moyenne	$\frac{\nu - \nu_{tables}}{\nu}$ en %
CCl_4 Creuset B	10°C	15,37 26,86	$0,0310_0$ $0,0470_0$	4,860 4,880	- 0,03	0,696	0
CCl_4 Creuset A	21°C	13,27 15,78 25,55 27,90	0,02755 0,03070 0,04365 0,04665	4,860 4,865 4,875 4,875	- 0,01	0,599	- 0,1 %
Hg 1° série Creuset A	18°C	84,32 93,94 105,53 143,53 154,08 166,62	0,06840 0,07439 0,08170 0,10485 0,11125 0,11900	4,885 4,890 4,895 4,925 4,935 4,935	- 0,17	$0,112_7$	- 2,5 %
Hg 2° série Creuset B	18,5°C	98,58 116,64 163,59 169,83	0,07637 0,08747 0,11585 0,11985	4,900 4,910 4,935 4,935	- 0,20	$0,112_5$	- 2,5 %
Hg 3° série Creuset A	22,25°C	101,75 102,65 111,30 156,70 160,62 164,53	0,06005 0,06032 0,06435 0,08525 0,08693 0,08875	5,890 5,890 5,895 5,925 5,925 5,925	- 0,15	$0,111_9$	- 1,9 %
Hg 4° série Creuset A	22,5°C	98,30 103,93 111,02 159,59 165,44 199,88	0,07638 0,08014 0,08431 0,11394 0,11746 0,13830	4,900 4,900 4,900 4,940 4,940 4,960	- 0,15	$0,112_0$	- 1,8 %

Les valeurs numériques de la masse M de liquide, du décrément logarithmique δ et de la pseudo-période τ des oscillations sont données dans le tableau I avec une précision d'environ 0,1 %, ainsi que la valeur de la correction h tenant compte des effets parasites d'extrémité (ménisque du mercure et congés des creusets).

Nos résultats sont rapprochés de ceux obtenus par la méthode capillaire, réunis et comparés par Erk en 1928 [24], puis confirmés par Schmidt en 1933 [25] et par Lewis en 1936 [26].

Nous estimons la précision de nos mesures à 1 ou 1,5 %. Comme on le voit sur le tableau, les quatre valeurs moyennes sont environ de 2 % plus faibles que la valeur moyenne de Erk (donnée à 2 % près).

Dans le cas du mercure, la méthode capillaire fait intervenir une correction d'énergie cinétique qui peut atteindre 10 %. L'accord satisfaisant de notre méthode avec la méthode capillaire dans le cas où celle-ci n'introduit qu'une correction d'énergie cinétique faible, semble indiquer que cette correction est insuffisante et que la viscosité du mercure pourrait être de 1 à 2 % plus faible que la valeur admise jusqu'ici. Ceci confirme la remarque faite au chapitre III, § 2-a, à propos d'une expérience de Schvidkovski.

Le mercure ayant souvent été adopté comme métal de référence en viscosimétrie des métaux, de nouvelles déterminations de sa viscosité, avec des méthodes réellement absolues, sont souhaitables, dans le but de préciser nos résultats.

CHAPITRE VII

VISCOSITÉ DE L'ÉTAIN

L'étain est, immédiatement après le mercure, le métal dont la viscosité a été le plus souvent étudiée. Ceci est dû sans doute, à son bas point de fusion, qui en rend l'utilisation commode. Il est fréquemment employé comme liquide d'étalonnage des viscosimètres, ce qui justifie de nouvelles études car les résultats actuellement publiés sont dispersés et imprécis.

1. MESURES ANTERIEURES DE LA VISCOSITE DE L'ETAIN

a) Mesures absolues.

Les mesures absolues les plus anciennes et les plus souvent utilisées sont celles de Sauerwald et Töpler [27] partiellement confirmées par Lewis [26]. Ces auteurs ont employé la méthode capillaire. La précision escomptée (1 %) est certainement exagérée. En effet l'incertitude sur le rayon du capillaire, qui intervient à la quatrième puissance, introduit une erreur de 0,5 % ; la mesure de la pression hydrostatique sous laquelle s'écoule le métal correspond également à une erreur notable. D'autre part la correction d'énergie cinétique, comme il a été dit plus haut, est incertaine. Des déterminations plus récentes, faites avec des méthodes à écoulement non permanent, ont d'ailleurs donné des résultats divergents [19, 28, 29].

b) Mesures relatives.

Elles sont généralement relatives à la viscosité du mercure ou aux déterminations de Sauerwald et Töpler. Les méthodes employées sont : la méthode capillaire [30 à 32], les cylindres tournants [33] les méthodes d'oscillations [34 à 37]. Les principaux résultats sont portés sur la figure 11, qui révèle la dispersion considérable des valeurs publiées.

2. COMPORTEMENT DE L'ETAIN LIQUIDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La viscosité de l'étain peut varier de façons très diverses en fonction de la température et du temps, selon les impuretés présentes dans le métal.

a) Travaux antérieurs.

Une première anomalie, au voisinage du point de fusion, a été signalée pour l'étain et d'autres métaux [38 à 42]. On peut observer deux comportements différents de la viscosité du métal : soit une variation régulière, de type exponentiel, se prolongeant sans singularité dans le domaine de surfusion, soit un accroîssement considérable avant la température de cristallisation, la surfusion ne se produisant pas dans ce cas. Il pourrait s'agir d'erreurs expérimentales, car d'autres auteurs [26-34-37-43-44] n'ont pas observé ce phénomène.

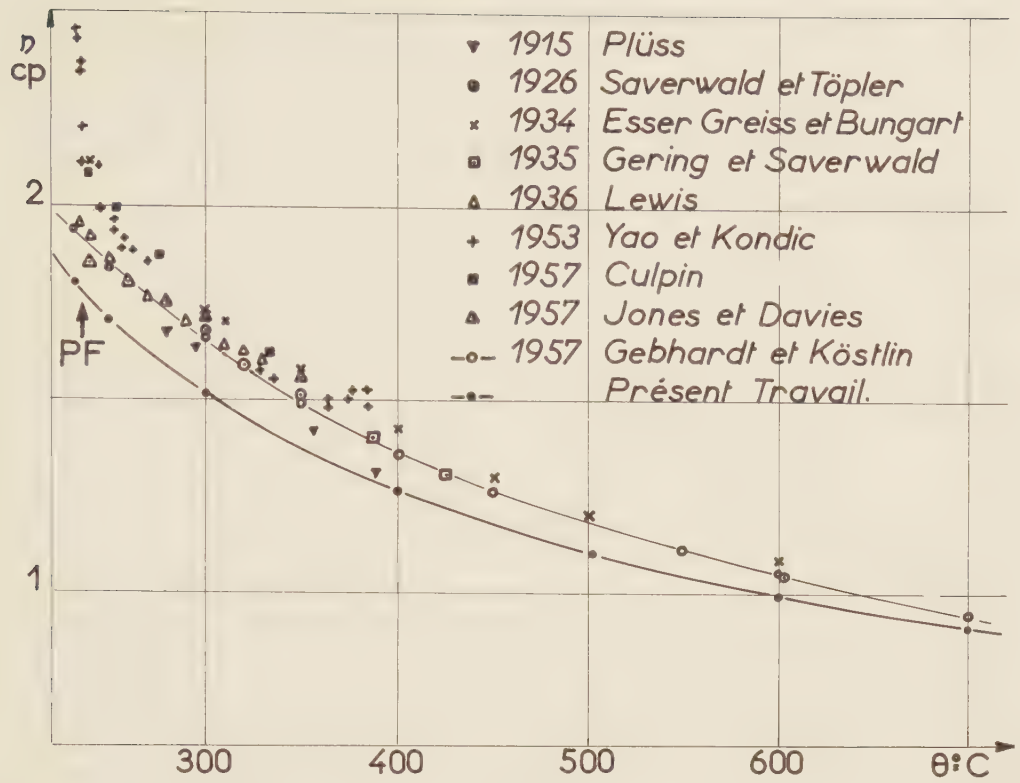

Fig. 11 - La viscosité de l'étain.

Une autre anomalie a été signalée par Goriaga et Schvidkovski [45] pour la viscosité d'étains commerciaux. Ces auteurs ont rencontré une véritable hystérésis, les courbes au chauffage et au refroidissement ne coïncidant pas ; ils attribuent ce phénomène à l'influence d'impuretés insolubles sur la structure du liquide.

b) Etude expérimentale.

Au cours de la mesure de la viscosité d'échantillons d'étain de provenances diverses (étain "pur" et "pour analyse" R.P., étain Merck), nous avons effectivement constaté des anomalies de la variation du décrément logarithmique des oscillations en fonction de la température. La figure 12 représente le phénomène observé dans le cas de l'étain R.P.. Les mesures sont effectuées par groupes de trois à température constante, sous vide (10^{-3} mm Hg) ou sous pression réduite d'hydrogène (50 mm Hg). Les changements de température sont séparés par des intervalles de 75 minutes.

Lors d'une première fusion, au cours d'un chauffage progressif, on obtient une courbe régulière. Le calcul de viscosité effectué dans ce cas avec la méthode absolue décrite dans la première partie, conduit à une valeur identique, à 1 % près, à celle fournie par un étain très pur ne donnant pas d'anomalie. Nous appellerons "normale" cette courbe.

Si on refroidit progressivement le métal, le décrément prend, à partir d'une température mal définie, des valeurs anormalement élevées. L'écart augmente avec un abaissement de température, et, de plus, s'accroît avec le temps à température constante, la cinétique de l'évolution étant lente. Si on réchauffe de nouveau le liquide, le décrément reprend peu à peu son comportement initial, la cinétique étant toujours lente. Finalement, à une température suffisamment élevée, et après avoir décrit une boucle, on retrouve la courbe normale.

Si avant de réchauffer le métal on le laisse se solidifier, le décrément garde, après refusion une valeur anormalement élevée, mais l'écart diminue en fonction de la durée du séjour à l'état solide. Après quelques jours à l'ambiante, on retrouve directement la courbe normale.

Jusqu'ici nous avons parlé à dessein, à propos de nos expériences, d'anomalie de décrément et non de viscosité. On peut observer également une élévation simultanée notable de la pseudo-période des oscillations. Or la théorie mathématique complète de la méthode (12 à 14) fournit un

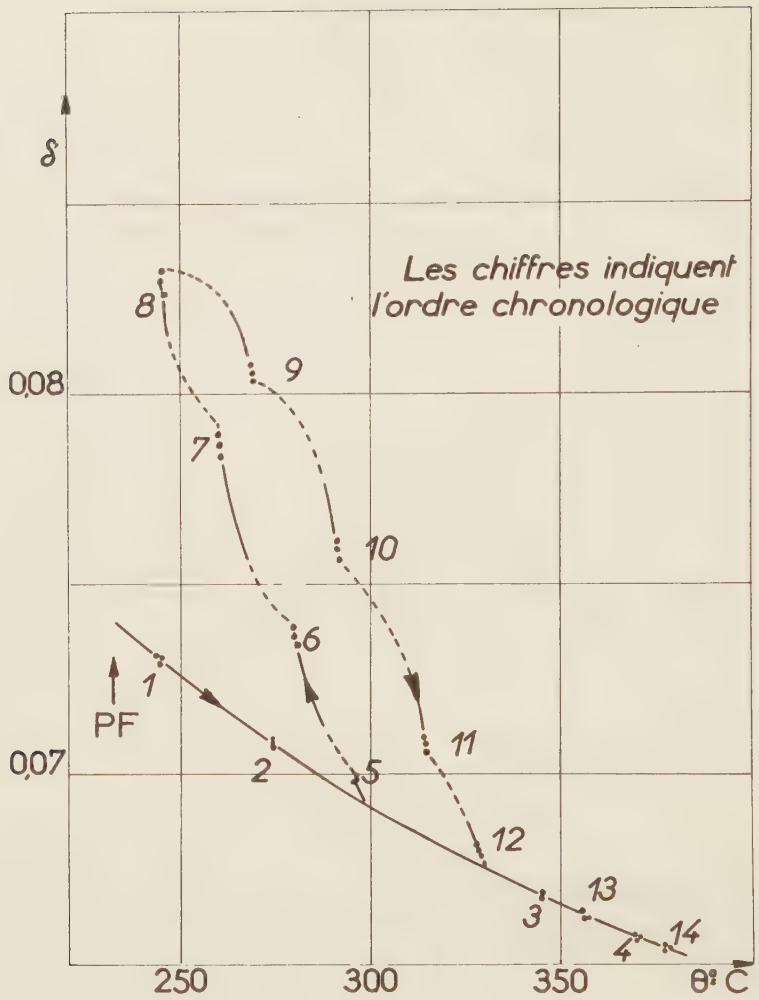

Fig. 12 - Anomalie de décrément.

groupe de deux formules reliant le décrément logarithmique, la pseudo-période des oscillations, la densité et la viscosité du liquide. Il est donc possible de calculer la viscosité connaissant le décrément et la densité, ou bien la pseudo-période et la densité. Les variations de pseudo-période étant très faibles, cette dernière méthode ne donne qu'un ordre de grandeur ; toutefois la variation de viscosité pendant l'anomalie, calculée ainsi, peut être quatre fois supérieure à celle calculée à partir du décrément. Autrement dit, si la viscosité du métal variait de façon à augmenter le décrément dans la proportion observée, on ne constaterait qu'une variation beaucoup plus faible de la pseudo-période.

Le comportement de l'appareil ne correspond donc pas à une variation normale de viscosité. Nous nous sommes assurés de ce que le décrément ne dépendait pas de l'amplitude des oscillations . Il ne s'agit donc pas d'un liquide non newtonien, du genre d'une suspension d'impuretés insolubles , hypothèse d'ailleurs quantitativement incompatible avec les teneurs réelles en additions.

A titre d'hypothèse, on peut expliquer le phénomène observé par une précipitation d'impuretés à la paroi du creuset, ce qui augmente bien δ et τ de façon indépendante et imprévisible.

Goriaga et Schvidkovski [40] en faisant disparaître l'anomalie par filtrage, ont effectivement montré qu'il s'agissait de l'influence d'additions solides sinon insolubles.

Nous avons reproduit le cycle de température décrit plus haut, dans une chambre pour diffraction de Rayons X fonctionnant à haute température, l'étain étant contenu dans un tube en verre de

Lindemann. Au dessus de 232°C nous n'avons pu déceler la présence de corps cristallisés autres que l'oxyde SnO et parfois l'oxyde SnO_2 après un passage vers 400°C.

Cependant le phénomène n'est pas dû à la seule présence d'oxygène, car de l'étain spectrographiquement pur additionné d'oxydes ne présente pas l'anomalie. Il n'est pas encore possible de préciser la nature des impuretés responsables, les faits étant complexes. En effet l'allure du phénomène et son amplitude varient largement d'un échantillon d'étain à l'autre.

Il est probable que l'hystérésis et l'anomalie près du point de fusion sont de même origine, les différences provenant des vitesses de variation de la température adoptées par les auteurs cités.

Quand on veut mesurer la viscosité de l'étain, l'existence de tels faits doit être présente à l'esprit, de façon à être sûr d'opérer avec un liquide au comportement normal.

3. MESURES ABSOLUES DE LA VISCOSITE D'UN ETAIN SPECTROGRAPHIQUEMENT PUR

Nous avons employé de l'étain Matthey spectrographiquement pur, titrant 99,999 % d'étain, les impuretés étant 5.10^{-6} de plomb, 2.10^{-6} de bismuth, et moins de 1.10^{-6} de calcium et de cuivre. Nous nous sommes assurés de l'absence totale d'anomalie et de la superposition parfaite des courbes au chauffage et au refroidissement.

a) Caractéristiques du viscosimètre en fonction de la température.

Nous avons utilisé l'appareil équipé du creuset A. Le moment d'inertie de l'équipage mobile et le rayon du creuset augmentent avec la température. L'augmentation du rayon est facilement calculable à partir du coefficient de dilatation linéaire de l'alumine frittée (81.10^{-7}). Pour le moment d'inertie on pourrait penser à suivre la variation de la période à vide, mais cette variation étant due en partie à un échauffement du fil de suspension, il vaut mieux calculer l'augmentation de moment à partir des cotes de la partie chaude et des coefficients de dilatation de l'alumine et de l'acier inoxydable.

Les valeurs obtenues pour K, R et le rapport K/R sont données dans le tableau II avec une précision supérieure à l'erreur expérimentale pour éviter d'introduire dans les calculs une erreur mécanique due au grand nombre d'opérations successives.

Le tableau II représente également la variation des paramètres δ_0 et τ_0 dans les diverses conditions de charge réalisées.

Tableau II

ϑ °C	τ_0 niveau bas	τ_0 niveau haut	$10^5\delta_0$ niveau bas	$10^5\delta_0$ niveau haut	K	R	K/R
250	4,842	4,837	773	779	196,05	1,0058	194,92
300	4,844	4,838	783	789	196,10	1,0063	194,87
400	4,847	4,842	803	809	196,20	1,0071	194,81
500	4,850	4,845	823	829	196,30	1,0079	194,76
600	4,853	4,848	843	849	196,40	1,0087	194,71
700	4,856	4,851	863	869	196,50	1,0096	194,65

Les mesures sont faites sous une pression de 50 mm Hg d'un mélange d'argon plus 4 % d'hydrogène. L'hydrogène fut introduit initialement pour avoir un milieu réducteur. Toutefois en marche statique il est très difficile d'éliminer entièrement l'oxygène et l'atmosphère reste oxydante, mais l'hydrogène a été systématiquement conservé pour éviter de reprendre la mesure fastidieuse des caractéristiques à vide.

b) Exécution des mesures.

Quatre échantillons d'étain de masses différentes ont été fondus sous vide dans un tube de Pyrex de rayon inférieur à celui du creuset.

Pour chaque échantillon nous avons procédé à la mesure de la pseudo-période et du décrément en fonction de la température, depuis le point de fusion jusqu'à 700°C. A titre d'exemple,

nous donnons dans le tableau III les valeurs du décrément en fonction de la température pour l'un des quatre niveaux, ce qui permet de se rendre compte de la précision des courbes employées.

Sur les quatre courbes obtenues on a relevé les valeurs du décrément aux températures entières de 250, 300, 400, 500, 600 et 700°C. En utilisant les valeurs interpolées de la pseudo-période il est possible de faire le calcul numérique complet de la valeur absolue de la viscosité à ces six températures.

Tableau III

température en °C	1° valeur	2° valeur	3° valeur
245	0,11415	0,11372	0,11385
257	0,11258	0,11259	0,11262
276	0,11073	0,11092	0,11085
295	0,10915	0,10893	0,10903
308	0,10792	0,10803	0,10784
328	0,10625	0,10645	0,10625
345	0,10499	0,10479	0,10498
363	0,10353	0,10351	0,10365
378	0,10257	0,10257	0,10269
398	0,10147	0,10138	0,10126
415	0,10042	0,10041	0,10013
434	0,09924	0,09949	0,09937
451	0,09867	0,09861	0,09850
472	0,09766	0,09766	0,09757
492	0,09674	0,09673	0,09653
594	0,09309	0,09304	0,09285
614	0,09245	0,09250	0,09249
631	0,09218	0,09203	0,09208
653	0,09141	0,09150	0,09158
673	0,09101	0,09095	0,09096

Le tableau IV représente les valeurs expérimentales utilisées dans ces calculs. Nous avons adopté les valeurs de densité de l'étain généralement considérées comme sûres, déjà publiées dans les tables de Landolt-Bornstein. Au cas où ces valeurs seraient corrigées, il serait facile de modifier nos résultats en conséquence.

Tableau IV

ϑ °C		250	300	400	500	600	700
Niveau 1	M'	62,70	-	-	-	-	-
	δ	0,06780	0,06505	0,06095	0,05810	0,05620	0,05495
	τ	4,900	4,895	4,895	4,895	4,895	4,895
Niveau 2	M'	64,43	-	-	-	-	-
	δ	0,06905	0,06620	0,06210	0,05945	0,05770	0,05640
	τ	4,900	4,895	4,895	4,895	4,895	4,895
Niveau 3	M	115,02	-	-	-	-	-
	δ	0,11335	0,10860	0,10125	0,09625	0,09285	0,09040
	τ	4,940	4,940	4,935	4,935	4,930	4,930
Niveau 4	M	122,17	-	-	-	-	-
	δ	0,11955	0,11435	0,10680	0,10160	0,09810	0,09550
	τ	4,940	4,940	4,935	4,935	4,930	4,930
ρ		6,944	6,910	6,847	6,784	6,720	6,656

Nous donnerons en annexes à la deuxième partie, un extrait des tables numériques construites pour le calcul de l'expression σ ainsi qu'un exemple de calcul complet montrant la marche suivie.

L'essai de la formule initiale de Schvidkovski indique l'ordre de grandeur de la correction h. Les calculs sont faits en tenant compte de l'existence d'une pellicule superficielle oxydée rigide (n = 2). On a ici h = - 0,18 cm (environ - 0,08 cm dû au ménisque de l'étain et - 0,10 cm au congé du creuset).

La formule mixte peut être appliquée à quatre couples de mesures : niveau 3 - niveau 1, de même 3 - 2, 4 - 1, et 4 - 2. On obtient ainsi à chaque température quatre mesures de la viscosité cinématique, indépendantes deux à deux.

Le tableau V donne aux diverses températures ci-dessus, la valeur des expressions σ dans la dernière approximation, ainsi que les quatre valeurs de la viscosité cinématique, la valeur moyenne et la valeur correspondante de la viscosité dynamique.

On dispose ainsi de six valeurs absolues de la viscosité de l'étain spectrographiquement pur Matthey, probablement assez proche de celle de l'étain idéalement pur. En effet nous avons constaté que l'étain ordinaire du commerce a une viscosité identique à 1 % près, en l'absence d'anomalie.

Tableau V

ϑ °C		250	300	400	500	600	700
σ	Niveau 1	1,0223	1,0293	1,0421	1,0501	1,0537	1,0567
	- 2	1,0181	1,0259	1,0384	1,0460	1,0494	1,0522
	- 3	0,9484	0,9561	0,9671	0,9745	0,9788	0,9820
	- 4	0,9426	0,9504	0,9613	0,9687	0,9730	0,9763
valeur partielle de ν	3-1	0,2441	0,2180	0,1833	0,1615	0,1475	0,1369
	3-2	0,2465	0,2209	0,1850	0,1609	0,1455	0,1349
	4-1	0,2451	0,2175	0,1845	0,1632	0,1498	0,1391
	4-2	0,2473	0,2200	0,1860	0,1627	0,1480	0,1374
val. moyenne en centistokes		0,2457	0,2191	0,1847	0,1621	0,1477	0,1370
η en centipoise		1,706	1,514	1,264	1,100	0,992	0,912

c) Interprétation des résultats.

Nous avons porté nos résultats sur la figure 11, en regard des valeurs déjà publiées. Le désaccord est flagrant.

La précision visée dans nos mesures était de 1 %, mais vu la légère dispersion des quatre mesures indépendantes, on peut supposer que les quatre ménisques formés n'étaient pas rigoureusement identiques, et nous adopterons comme estimation de l'erreur ±2 % en valeur absolue, les valeurs relatives d'une température à l'autre étant valables à 0,5 % près. De toutes manières l'imprécision de nos mesures ne peut expliquer l'écart observé.

Cependant, parmi les valeurs portées sur la figure 11, il faut se rappeler que les mesures absolues de Sauerwald et Töpler ont seules servi de référence pour les autres. C'est donc à elles que nous devons nous reporter.

Sauerwald et Töpler ont employé la méthode capillaire, et nous avons déjà vu qu'elle n'est pas absolue en toute rigueur. D'autre part ces auteurs signalent qu'en dessous de 300°C leurs mesures étaient rendues impossibles en raison de l'obturation fréquente du capillaire. Compte tenu de la pureté limitée des métaux disponibles à cette époque, il est très possible que la mesure ait été faite en présence de l'anomalie citée au § 2 de ce chapitre. Les valeurs de Sauerwald se situeraient alors quelque part sur une courbe d'hystérésis sans rapport avec la viscosité réelle de l'étain.

La haute pureté de l'étain que nous avons employé nous conduit à penser que nos résultats sont plus proches de la viscosité de l'étain idéalement pur.

d) Expression de la viscosité en fonction de la température.

Nous avons essayé les deux modes de représentation les plus fréquemment cités à la suite de considérations théoriques.

Une formule de la forme $\eta = A\,T \exp(B/T)$, a été plusieurs fois proposée [46 à 48], A et B étant des constantes et T la température absolue. Un graphique de $\log \eta/T$ en fonction de $1/T$ construit à partir de nos résultats conduit, comme on peut facilement le vérifier, à une courbure bien marquée, infirmant la loi précédente.

Par contre une représentation plus simple de $\log \eta$ en fonction de $1/T$ conduit à un alignement quasi-parfait des points expérimentaux, ce qui semble confirmer l'ancienne formule de E. N. daC. Andrade [49], $\eta = A \exp(E/RT)$, qui représente très bien nos résultats.

E, énergie d'activation introduite par cette formule, est calculée facilement et on obtient pour notre étain :

$$E = 1405 \pm 55 \text{ cal/at. g, °C}$$

valeur un peu plus faible que celle publiée par Gebhardt et Köstlin [37].

Il est possible de proposer une représentation numérique de la viscosité de l'étain spectrographiquement pur Matthey :

$$\eta = 0{,}00441 \exp(1405/RT) \text{ poise.}$$

L'écart maximum entre cette formule et nos résultats est de 0,2 %, très inférieur à l'erreur expérimentale. Cette formule peut être utilisée pour obtenir la valeur de la viscosité à une température différente de celles où le calcul absolu a été fait, depuis le point de fusion jusqu'à 700°C. Nous ne pouvons garantir la validité de l'extrapolation au-delà de 700°C.

CHAPITRE VIII

VISCOSITÉ DU PLOMB

Dans notre étude comparative de la viscosité et de la coulabilité des systèmes binaires, nous avons choisi les alliages étain-plomb. Avant de faire des mesures relatives de la viscosité de ces alliages, il nous a paru utile de disposer de mesures absolues de la viscosité des deux métaux purs.

Nous avons employé du plomb électrolytique Peñarroya, dont la teneur en plomb est de 99,999 %. Un tel métal présente un comportement normal : il n'est pas possible d'observer d'anomalie vers le point de fusion et les courbes au chauffage et au refroidissement se superposent.

1. CARACTERISTIQUES DU VISCOSIMETRE

Ces caractéristiques sont identiques à celles qui ont été utilisées pour la mesure de la viscosité de l'étain, le creuset employé étant le même et l'atmosphère étant toujours constituée d'un mélange d'argon plus 4 % d'hydrogène.

2. EXECUTION DES MESURES

Quatre échantillons de plomb de masses différentes ont été préparés par fusion sous vide dans un tube de Pyrex.

Le décrément logarithmique et la pseudo-période ont été étudiés depuis le point de fusion jusqu'à 700°C. Sur les courbes ainsi obtenues, les valeurs ont été relevées pour des températures entières de 340, 360, 400, 500, 600, et 700°C.

Pour l'un des niveaux de remplissage nous avons pu obtenir des valeurs du décrément dans le domaine de surfusion : la courbe se prolonge sans singularité au-delà du point de solidification.

Les valeurs numériques utilisées dans les calculs sont rassemblées dans le tableau VI, les valeurs de la densité ayant la même origine que celles de la densité de l'étain.

Ici encore le calcul doit être fait en tenant compte d'une pellicule superficielle rigide, probablement constituée d'oxyde. Cette pellicule, suffisante pour provoquer un amortissement identique à celui du fond, permet cependant la formation d'un ménisque.

La correction h qui intervient au cours des calculs est ici variable de 0,14 à 0,16 cm en fonction de la température. Elle est plus faible que pour l'étain, ce qui correspond à un ménisque moins bombé dans le cas du plomb.

Tableau VI

ϑ °C		340	360	400	500	600	700
Niveau 1	M'	86,45	-	-	-	-	-
	δ	0,09050	0,08855	0,08540	0,07925	0,07525	0,07250
	τ	4,920	4,920	4,915	4,910	4,915	4,910
Niveau 2	M'	87,06	-	-	-	-	-
	δ	0,09100	0,08850	0,08550	0,07940	0,07545	0,07260
	τ	4,920	4,920	4,915	4,915	4,910	4,910
Niveau 3	M	149,60	-	-	-	-	-
	δ	0,14350	0,14080	0,13560	0,12565	0,11885	0,11385
	τ	4,970	4,970	4,965	4,960	4,950	4,945
Niveau 4	M	167,47	-	-	-	-	-
	δ	0,15970	0,15580	0,14990	0,13895	0,13165	0,12680
	τ	4,990	4,990	4,980	4,970	4,970	4,965
ρ		10,67	10,65	10,60	10,48	10,36	10,24

Le tableau VII rassemble, comme au chapitre précédent, les valeurs de l'expression σ pour la dernière approximation, ainsi que les quatre valeurs de la viscosité cinématique obtenues en combinant les quatre niveaux deux à deux.

Nous avons utilisé les valeurs du décrément dans le domaine de surfusion, pour calculer la viscosité du plomb à 320°C, relativement aux valeurs présentées dans le tableau VII. On trouve $\eta = 2,65$ cp, ce qui correspond à une valeur du décrément de $\delta = 0,1466$ pour le niveau 3.

Tableau VII

ϑ °C		340	360	400	500	600	700
σ	Niveau 1	1,0322	1,0366	1,0441	1,0568	1,0649	1,0710
	- 2	1,0316	1,0362	1,0431	1,0556	1,0639	1,0697
	- 3	0,9553	0,9587	0,9666	0,9780	0,9854	0,9913
	- 4	0,9421	0,9459	0,9536	0,9651	0,9725	0,9782
valeur partielle de ν	3-1	0,2296	0,2215	0,2014	0,1674	0,1462	0,1301
	3-2	0,2300	0,2234	0,2041	0,1692	0,1476	0,1317
	4-1	0,2382	0,2234	0,2029	0,1696	0,1489	0,1363
	4-2	0,2386	0,2248	0,2049	0,1710	0,1500	0,1376
moyenne de ν centistokes		0,2341	0,2233	0,2033	0,1695	0,1482	0,1339
η centipoise		2,50	2,378	2,155	1,776	1,536	1,372

La précision est moins bonne que dans le cas de l'étain et il est possible que nos résultats diffèrent de 2 à 3 % des valeurs absolues de la viscosité du plomb. Ceci peut provenir d'une mauvaise reproductibilité de la forme du ménisque, particulièrement dans les expériences à haut niveau. La précision des valeurs les unes par rapport aux autres est estimée à 1,5 %.

3. INTERPRETATION DES RESULTATS

Nos valeurs de la viscosité du plomb sont portées sur la figure 13 en regard des valeurs antérieurement publiées [32-33-35 à 37-50]. Le désaccord est tout aussi évident que pour l'étain et ne peut être expliqué par les erreurs expérimentales.

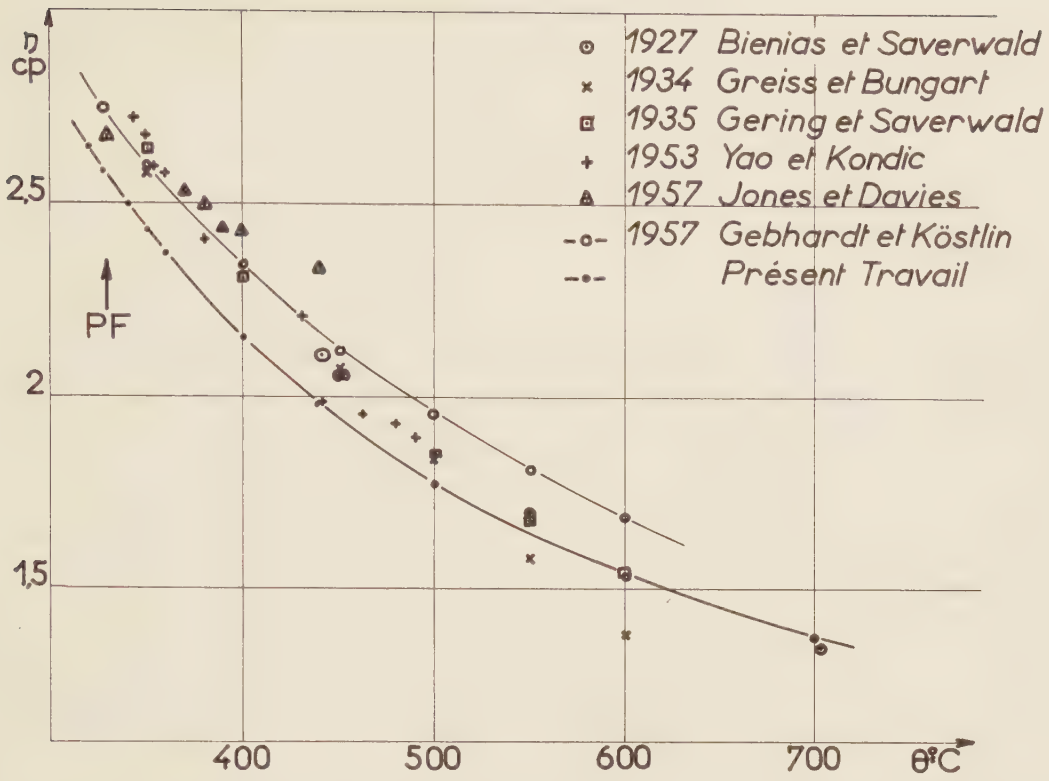

Fig. 13 - La viscosité du plomb.

Ceci est logique, car la plupart des valeurs de la viscosité du plomb sont rapportées à la viscosité de l'étain. On doit donc retrouver un écart global identique, qui, nous l'avons dit, provient du seul désaccord de nos résultats avec les déterminations de Sauerwald et de ses collaborateurs.

Nous avons également tenté une représentation simple de la viscosité en fonction de la température. Il est facile de vérifier qu'en portant sur un graphique $\log \eta$ en fonction de $1/T$, on obtient un alignement meilleur que la précision des mesures indiquée plus haut.

La loi d'E. N. daC. Andrade $\eta = A \exp (E/RT)$ est donc bien vérifiée. Nous avons calculé, à partir de nos données, l'énergie d'activation définie par cette formule :

$$E = 1970 \pm 90 \text{ cal/at. g, °C}$$

en assez bon accord avec la valeur publiée par Gebhardt et Köstlin [37].

Pour la viscosité nous proposons la formule suivante :

$$\eta = 0,00495 \exp (1970/RT) \text{ poise.}$$

qui représente nos résultats avec un écart maximum de 0,5 % entre 320 et 700°C, ce qui est très inférieur à l'erreur expérimentale. Nous ne pouvons garantir la validité de l'extrapolation pour des surfusions de plus de 10°C et au-delà de 700°C.

CHAPITRE IX

VISCOSITÉ DES ALLIAGES ÉTAIN-PLOMB

La viscosité des alliages étain-plomb a été déterminée pour étudier son influence éventuelle sur la coulabilité de ces alliages. Il n'est pas possible de se baser sur les travaux actuellement publiés, car ils sont contradictoires. Plusieurs auteurs [31-36-44] signalent un point anguleux à la composition eutectique sur les isothermes de la viscosité, alors que d'autres [37] indiquent une variation continue d'un métal pur à l'autre.

1. MESURES ET RESULTATS

Les mesures de viscosité des alliages étain-plomb ont été faites antérieurement aux déterminations absolues décrites aux chapitres précédents. Nous utilisions alors un équipage mobile moins précis, dont le moment d'inertie, en particulier, était assez mal connu. Les résultats ci-dessous sont donc des valeurs relatives à nos données sur la viscosité de l'étain et du plomb. Le creuset employé, dont le rayon est d'environ 0,75 cm, est réalisé en duralumin légèrement oxydé pour éviter l'attaque par les alliages ; il n'est pas possible de dépasser ainsi 400°C.

Les alliages sont préparés à partir d'étain Matthey spectrographiquement pur et de plomb électrolytique Peñarroya. Les teneurs des alliages sont calculées à partir des masses de métal utilisées, la perte de masse pendant l'expérience étant absolument négligeable. Les alliages étudiés avaient les teneurs en plomb suivantes, exprimées en atomes % : 2,9 % - 9,7 % - 20,6 % - 26,1 % - 30,1 % - 56,7 % - 62,2 % - 71,1 % - 90,6 % - et 96,8 %

Les mesures ont été effectuées sous une pression de 50 mm Hg d'hydrogène ; comme précédemment, de légères traces d'oxygène entraînent la formation d'une pellicule superficielle rigide très mince. La correction de ménisque utilisée varie régulièrement de - 0,08 cm pour l'étain à - 0,05 cm pour le plomb.

La précision des mesures peut être évaluée à environ 3 %. La cause principale d'erreur provient de ce que l'assemblage de l'équipage mobile n'était pas absolument reproductible, le moment d'inertie pouvant varier légèrement d'une mesure à l'autre.

La figure 14 représente la variation de la viscosité de plusieurs alliages en fonction de la température. Compte tenu de la précision des mesures, la simple loi exponentielle est vérifiée. Les isothermes de la viscosité ont été tracées sur la figure 15.

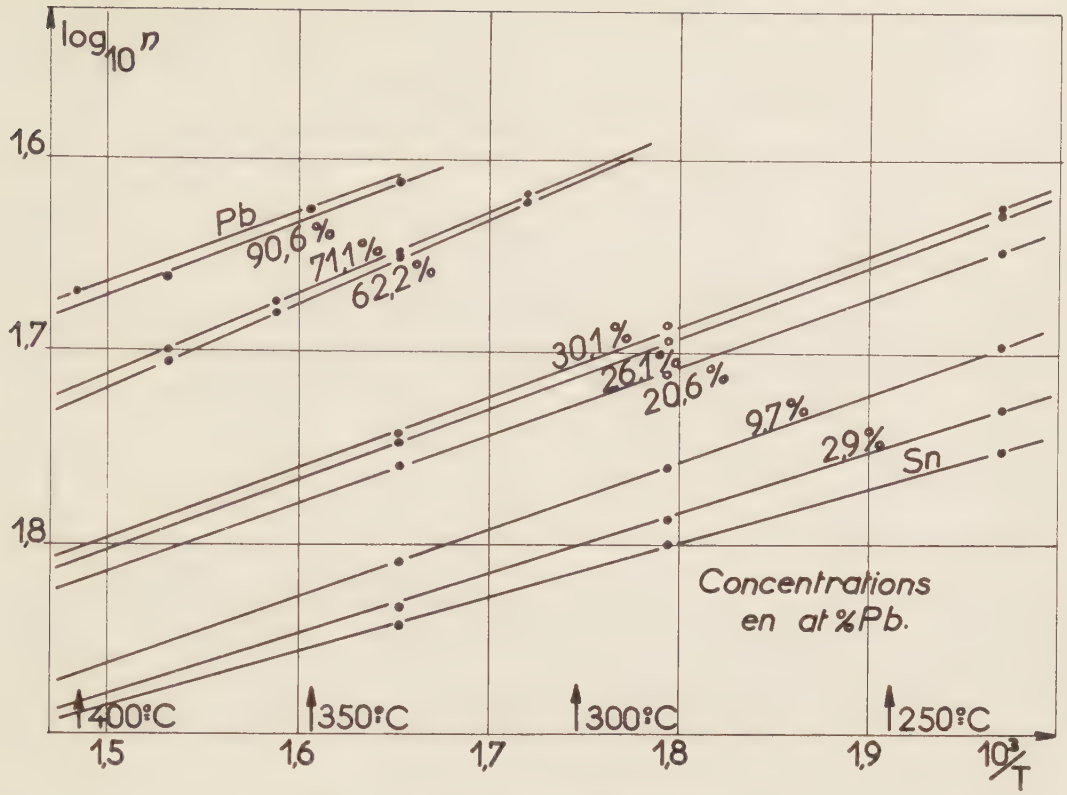

Fig. 14 - Viscosité d'alliages étain-plomb.

2. VISCOSITE PRES DE L'EUTECTIQUE

Comme on le voit sur la figure 15, nos résultats n'indiquent pas de singularité à l'eutectique, en accord avec Gebhardt et Köstlin.

Pour préciser ce résultat nous avons effectué une série de mesures à un seul niveau, en partant d'un alliage hypoeutectique, et en ajoutant progressivement du plomb jusqu'à dépasser largement l'eutectique. On observe une variation continue du décrément logarithmique des oscillations en fonction de la masse ajoutée, ce qui est incompatible avec la présence d'une singularité.

3. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ANTERIEURS

Nous avons représenté sur la même figure 15 quelques isothermes trouvées antérieurement. On peut observer de larges divergences entre les auteurs qui indiquent une anomalie à l'eutectique, ces divergences se retrouvant d'ailleurs dans les valeurs des énergies d'activation correspondantes.

Par contre nos résultats sont en bon accord avec ceux de Gebhardt et Köstlin, si on excepte le décalage systématique qui provient de la différence entre les valeurs absolues de référence adoptées, puisque Gebhardt et Köstlin ont employé les valeurs de Sauerwald.

Du reste on se représente mal l'origine éventuelle d'une singularité du liquide eutectique. Au voisinage d'un composé défini on observe une variation de la viscosité, liée d'ailleurs à des variations des autres propriétés, et due à une particularité de structure. Par contre il ne semble pas qu'une telle particularité existe à l'eutectique. En effet les auteurs ayant étudié la densité de ces alliages [44] concluent à une variation linéaire du volume spécifique en fonction de la concentration exprimée en poids pour cent.

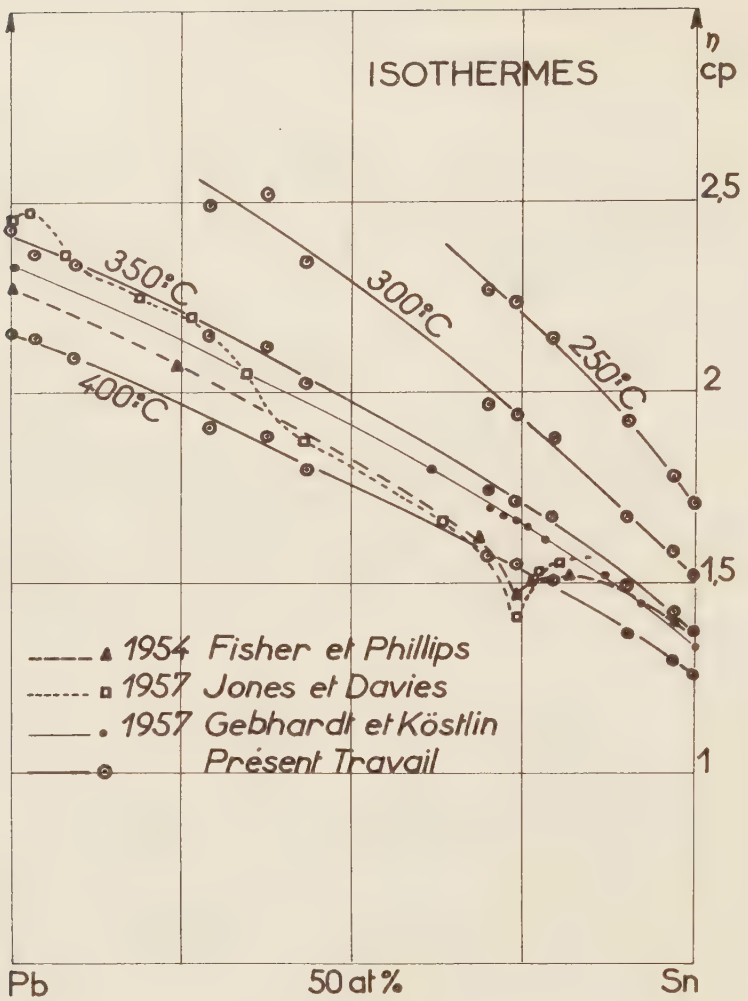

Fig. 15 - Viscosité des alliages étain-plomb.

Si une singularité de viscosité existait, elle devrait se retrouver également sur toutes les propriétés physiques, donc sur la densité, puisque la viscosité n'est qu'une manifestation des forces interatomiques ou intermoléculaires. L'absence d'anomalie à l'eutectique a d'ailleurs été signalée pour d'autres systèmes binaires.

CHAPITRE X

MASSE SPÉCIFIQUE ET VISCOSITÉ DES MÉLANGES DE NITRATES DE LITHIUM ET DE SODIUM

Ces déterminations, également entreprises dans le but d'une comparaison avec la coulabilité, étaient nécessaires, car la masse spécifique et la viscosité de ces mélanges n'avaient pas été étudiées à notre connaissance. Seule la viscosité du nitrate de sodium avait été mesurée [51-52]. La méthode viscosimétrique adoptée donnant en fait la viscosité cinématique, il est indispensable de connaître également la masse spécifique des mélanges de nitrates fondus pour obtenir leur viscosité en poise.

1. MESURES DE MASSE SPECIFIQUE

a) Méthode expérimentale.

La masse spécifique des mélanges de nitrates a été déterminée au moyen de la méthode du corps plongeant. Le plongeur utilisé était une sphère de silice lestée de mercure suspendue à un fil de chromel de 3/10 mm de diamètre non attaqué par les nitrates. L'emploi de la silice, dont le coefficient de dilatation est faible et bien connu, facilite les corrections de température.

Les nitrates sont fondus dans un creuset d'alumine situé dans un four vertical à résistance, muni d'écrans pour freiner les mouvements de convection de l'air.

La balance est placée à 50 cm au-dessus du four, un système d'écrans isolants empêchant tout échauffement gênant du fléau.

Les mesures sont relatives à la masse spécifique ρ_0 de l'eau. On réalise quatre équilibres différents :

- avec la sphère plongeant dans l'eau, la masse d'équilibrage étant m_1.
- avec le fil de suspension plongeant dans l'eau, mais sans la sphère : m_2
- avec la sphère, l'eau étant remplacée par le nitrate : m_3
- avec le fil, sans la sphère, dans le nitrate : m_4

α étant le coefficient de dilatation linéaire de la silice, et M la masse de la sphère, on a pour la masse spécifique du nitrate à la température ϑ :

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + 3\alpha\,(\vartheta - \vartheta_0)} \; \frac{m_3 - m_4 + M}{m_1 - m_2 + M}$$

Les effets parasites dus à la convection et à la tension superficielle des liquides sont éliminés.

Les équilibres étant réalisés à 0,5 mg près et la masse de la sphère étant supérieure à 4 g, on pourrait espérer une précision de 0,05 %. Cependant l'incertitude sur la température pouvant

atteindre ± 2°C, et compte tenu du coefficient de dilatation observé pour les nitrates, nous estimons notre erreur sur les masses spécifiques à ± 0,1 %.

b) Résultats numériques.

Nous avons employé du nitrate de sodium R.P. et du nitrate de lithium pur du commerce. Les teneurs des mélanges ont été calculées à partir des masses de nitrates initiales, le nitrate de lithium, déliquescent, étant préalablement déshydraté. Les résultats de nos mesures, exprimés en g/cm³, portant sur 13 mélanges et les deux corps purs, sont rassemblés dans le tableau VIII avec une incertitude de deux unités sur le dernier chiffre significatif. Nous n'avons pas chauffé au-delà de 350°C pour éviter une décomposition thermique.

Nous avons essayé quatre modes de représentation de la masse spécifique ou du volume spécifique en fonction de la concentration en poids % ou en mole %. Aucune des variations obtenues n'est linéaire. La figure 16 donne la représentation qui se rapproche le plus d'une droite, l'écart avec la loi linéaire étant cependant net (tracé inférieur sur le graphique). Sur cette même figure nous avons porté le coefficient de dilatation moyen en fonction de la concentration.

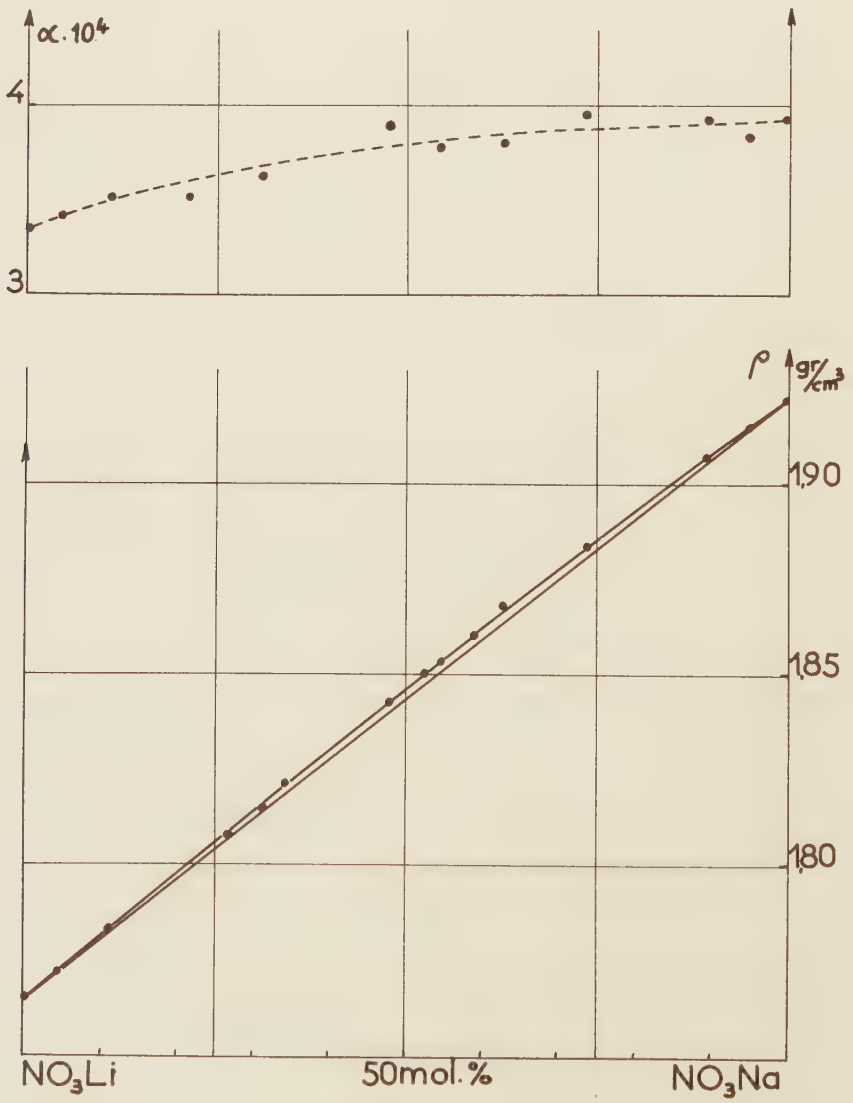

Fig. 16 - Masse spécifique des mélanges de nitrates de lithium et de sodium.

Tableau VIII

NO_3Na en mole %	240°C	260°C	270°C	280°C	290°C	300°C	310°C	350°C
100							1,915	1,885
95,1						1,915	1,908	1,879
89,3						1,908	1,900	1,870
73,4				1,898	1,891	1,882	1,875	
62,6		1,896	1,889	1,882	1,875	1,867	1,860	
54,6	1,896	1,882	1,875	1,868	1,861	1,854		
52,5		1,879	1,872	1,865	1,857	1,850		
47,7	1,886	1,871	1,863	1,857	1,850	1,842	1,835	
34,2		1,848	1,841	1,834	1,827	1,821	1,814	
31,1		1,842	1,835	1,829	1,822	1,815	1,808	
26,6	1,847	1,834	1,828	1,820	1,814	1,808	1,801	
21,5		1,827	1,820	1,814	1,808	1,800		
11,0		1,808	1,802	1,796	1,790	1,783	1,777	
3,9		1,796	1,790	1,783	1,777	1,772	1,766	
0		1,789	1,783	1,777	1,771	1,765	1,759	

2. MESURE DE LA VISCOSITE

Ce sont les déterminations les plus anciennes que nous ayons faites ; elles sont antérieures à l'établissement de la méthode viscosimétrique absolue que nous avons proposée. Nous avons contrôlé ultérieurement que la correction de ménisque est ici presque indépendante de la concentration (environ +0,1 cm), ce qui permet d'obtenir des valeurs relatives issues de ces anciennes expériences ne comportant qu'un seul niveau à chaque concentration. La valeur de référence est la viscosité du nitrate de sodium tirée de la littérature [51-52].

a) Equipage mobile.

Nous avons employé un creuset de laiton, de rayon 1 cm, pratiquement inattaqué par les nitrates. Le moment d'inertie du système n'avait pas été déterminé avec précision (1 ou 2 %), ce qui était inutile, les mesures n'étant pas absolues. Les expériences ont été faites dans l'air, la pression étant toutefois abaissée à 50 mm Hg pour éviter une convection turbulente. Les pertes par évaporation restent négligeables.

b) Résultats numériques.

La précision des mesures est d'environ 2 %, portée à 3 % pour les valeurs les plus élevées de la viscosité, car on s'approche des limites d'utilisation de l'appareil. Il n'est pas nécessaire de rassembler les résultats en tableaux, les valeurs pouvant être relevées avec une précision suffisante sur les figures.

La figure 17 représente la variation de $\log \eta$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour huit mélanges et les deux corps purs. Les concentrations des mélanges préparés sont indiquées en encart. La variation linéaire montre qu'une simple loi exponentielle rend bien compte de nos résultats.

Sur la figure 18 ont été tracées les isothermes de la viscosité en fonction de la concentration. Comme la régularité de la variation de la masse spécifique le laissait présager, il n'y a pas de singularité à l'eutectique (marqué par une flèche).

La variation de l'énergie d'activation, indiquée sur la même figure, est également régulière. Les deux points erratiques sont, comme on peut le voir sur la figure 17, relatifs à des intervalles assez réduits de température, et ne permettent pas de conclure à la présence d'un accident sur la courbe.

Ces résultats de masse spécifique et de viscosité montrent que la composition eutectique ne correspond pas à une singularité quelconque de la structure du liquide.

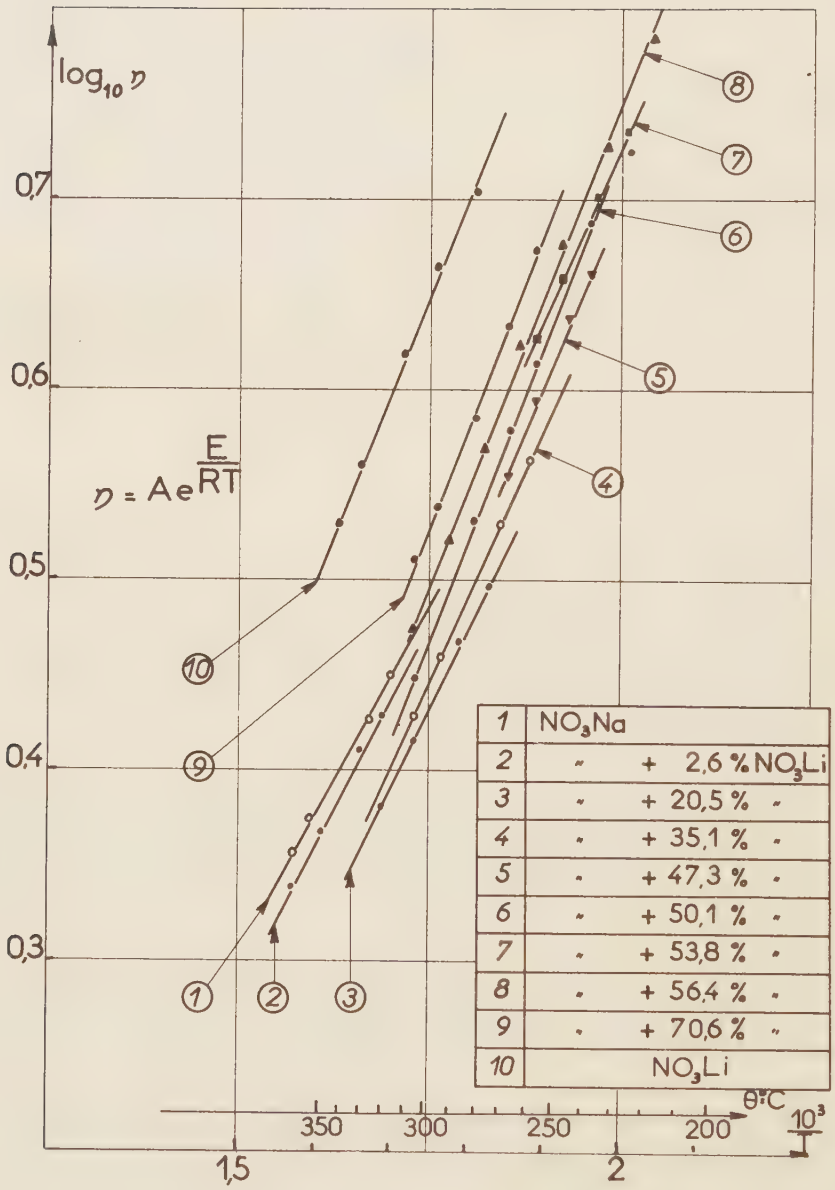

Fig. 17 - Viscosité de mélanges de nitrates.

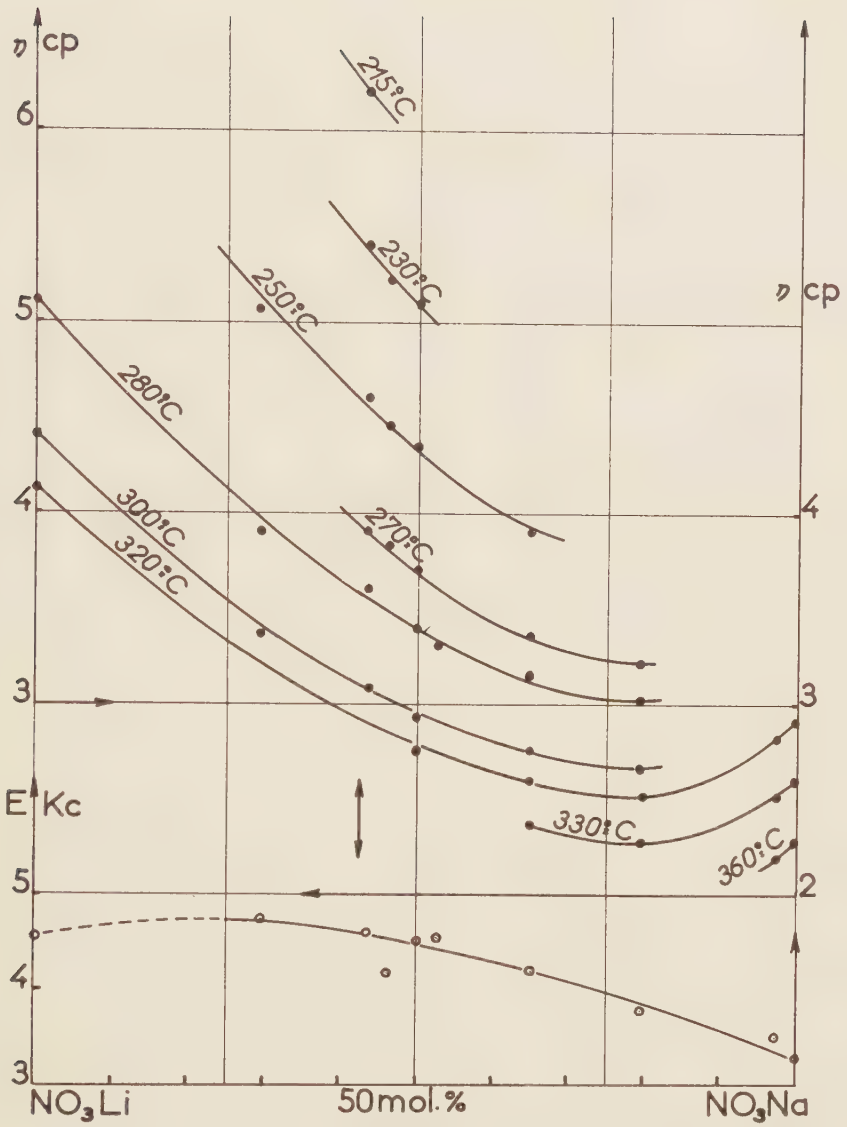

Fig. 18 - Viscosité des mélanges de nitrates.

ANNEXES A LA SECONDE PARTIE

ANNEXE I

Coefficients A, B et C de l'expression σ en fonction du paramètre $y = 2\pi R^2/\tau\nu$. On a sensiblement C = 0,187

y	A	B	y	A	B
500	0,9058	0,0870	800	0,9255	0,0946
520	0,9076	0,0877	825	0,9266	0,0951
540	0,9094	0,0884	850	0,9277	0,0954
560	0,9110	0,0890	875	0,9286	0,0959
580	0,9125	0,0895	900	0,9297	0,0962
600	0,9140	0,0902	925	0,9306	0,0966
625	0,9158	0,0908	950	0,9315	0,0970
650	0,9174	0,0914	975	0,9325	0,0973
675	0,9189	0,0920	1000	0,9333	0,0976
700	0,9203	0,0926	1050	0,9349	0,0983
725	0,9217	0,0931	1100	0,9363	0,0988
750	0,9230	0,0936	1150	0,9378	0,0994
775	0,9243	0,0942	1200	0,9391	0,0999

ANNEXE II

Exemple de calcul numérique complet pour la viscosité de l'étain spectrographiquement pur Matthey à 400°C.

On a $K/R = 194,8_1$ $\rho = 6,847$

On commence à appliquer aux quatre niveaux la formule (28) dans l'hypothèse : h = 0 ; n = 2 .

1er niveau : $M = 62,70$ g $H = M/\pi R^2\rho = 2,88$ cm
$\delta = 0,06095$ $\delta_0 = 0,00803$
$\tau = 4,895$ s $\tau_0 = 4,847$ s

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{194,81}{62,70}\right)^2 \frac{(0,06095 - 0,00810)^2}{4,895} = \frac{0,001753}{\sigma^2}$$

1ère approximation pour : $\nu = 0,001685$ $y = 775$

$$\sigma = 0,9243 - 0,0145 + 1,398\,(0,0942 - 0,0018) = 1,0390$$

d'où : $\nu = 0,00162$

2ème approximation : $\nu = 0,00160$ $y = 812,5$

$$\sigma = 0,9261 - 0,0145 + 1,398\,(0,0949 - 0,0018) = 1,0418$$

d'où : $\nu = 0,001615$ stokes

La convergence est rapide.

2ème niveau :

$M = 64,43$ g $\qquad H = 2,95$ cm
$\delta = 0,06210 \qquad \delta_0 = 0,00803$
$\tau = 4,895$ s $\qquad \tau_0 = 4,847$ s

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{194,81}{64,43}\right)^2 \frac{(0,06210 - 0,00810)^2}{4,895\ \sigma^2} = \frac{0,001733}{\sigma^2}$$

1ère approximation : $\nu = 0,00160 \qquad y = 812,5$

$$\sigma = 0,9261 - 0,0148 + 1,365\ (0,0949 - 0,0018) = 1,0384$$

d'où : $\nu = 0,001608$ stokes

3ème niveau :

$M = 115,02$ g $\qquad H = 5,27$ cm
$\delta = 0,10125 \qquad \delta_0 = 0,00809$
$\tau = 4,935$ s $\qquad \tau_0 = 4,842$ s

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{194,81}{115,02}\right)^2 \frac{(0,10125 - 0,00825)^2}{4,935\ \sigma^2} = \frac{0,001600}{\sigma^2}$$

1ère approximation : $\nu = 0,00162 \qquad y = 800$

$$\sigma = 0,9255 - 0,0242 + 0,764\ (0,0936 - 0,0030) = 0,9713$$

d'où : $\nu = 0,001696$

2ème approximation : $\nu = 0,00172 \qquad y = 750$

$$\sigma = 0,9230 - 0,0242 + 0,764\ (0,0936 - 0,0030) = 0,9680$$

d'où : $\nu = 0,001705$ stokes

4ème niveau :

$M = 122,17$ g $\qquad H = 5,60$ cm
$\delta = 0,10680 \qquad \delta_0 = 0,00809$
$\tau = 4,935$ s $\qquad \tau_0 = 4,842$ s

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{194,81}{122,17}\right)^2 \frac{(0,10680 - 0,00825)^2}{4,935\ \sigma^2} = \frac{0,001593}{\sigma^2}$$

1ère approximation : $\nu = 0,00172 \qquad y = 750$

$$\sigma = 0,09230 - 0,0255 + 0,719\ (0,0936 - 0,0032) = 0,9625$$

d'où : $\nu = 0,001719$ stokes

On a affaire ici à un ménisque convexe, et les résultats de la formule (28) s'approchent de l'asymptote par valeurs inférieures. On peut obtenir un ordre de grandeur de h en appliquant la formule (30) aux moyennes respectives des niveaux bas et hauts.

$$h = \frac{2,91 \times 5,43\ (\sqrt{1,612} - \sqrt{1,712})}{5,43\ \sqrt{1,712} - 2,91\ \sqrt{1,612}} = -0,18 \text{ cm}$$

Il est maintenant possible d'avoir un ordre de grandeur de ν en remplaçant h par sa valeur dans la formule (28). Il vient :

$$\left.\begin{array}{l}\text{Niveau } 1\\ \text{" } 2\\ \text{" } 3\\ \text{" } 4\end{array}\right\} \quad \nu = \left\{\begin{array}{l}0,001835\\ 0,001825\\ 0,001825\\ 0,001840\end{array}\right.$$

Le calcul exact doit maintenant se faire par l'utilisation de la formule (32). Les expressions σ et σ' sont calculées dans l'hypothèse : $h = -0,18$ $\nu = 0,00184$. Une seule approximation est nécessaire, car la convergence est très rapide dès qu'on connaît l'ordre de grandeur du résultat. Il vient :

Niveau 1 : $\sigma' = 0,9209 - 0,0145 + 1,492\ (0,0928 - 0,0018) = 1,0421$
" 2 : $\sigma' = 0,9209 - 0,0148 + 1,454\ (0,0928 - 0,0018) = 1,0384$
" 3 : $\sigma = 0,9204 - 0,0242 + 0,791\ (0,0926 - 0,0030) = 0,9671$
" 4 : $\sigma = 0,9204 - 0,0255 + 0,743\ (0,0926 - 0,0032) = 0,9613$

valeurs citées dans le tableau V.

On calcule maintenant les quatre expressions

$$\frac{(\delta - \tau / \tau_0\, \delta_0)}{\sqrt{\tau}\ \sigma}$$

ce qui donne :

Niveau 1	$0,02291_6$
" 2	$0,02349_9$
" 3	$0,04329_8$
" 4	$0,04615_9$

d'où les quatre résultats partiels suivants :

couple	ΔM	ν	
3 - 1	52,32 g	0,001833	stokes
3 - 2	50,59 "	0,001850	"
4 - 1	59,47 "	0,001845	"
4 - 2	57,74 "	0,001860	"

Ce qui donne la valeur moyenne :

$$\underline{\nu = 0,00184_7} \quad \text{stokes.}$$

et la viscosité dynamique $\eta = \rho\nu$

$$\underline{\eta = 0,0126_4} \quad \text{poise.}$$

valeurs portées dans le tableau V.

TROISIÈME PARTIE

COMPARAISON VISCOSITÉ - COULABILITÉ

CHAPITRE XI

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DE MESURE DE LA COULABILITÉ

Précisons tout d'abord ce que signifie, dans le présent travail, l'expression "coulabilité". En fonderie, on distingue généralement deux propriétés des alliages, qui sont parfois désignées par le même nom.

D'une part on peut considérer l'aptitude d'un métal à remplir de très petits détails du moule, mais il est certain que, dans ce cas, la viscosité joue un rôle très effacé devant les propriétés superficielles du liquide.

L'autre propriété est l'aptitude du liquide à couler plus ou moins loin dans un canal, pendant sa solidification. C'est la propriété que les Anglo-saxons désignent par "flowability" et les Allemands par "Fliessvermögen". La coulabilité est le plus souvent définie par la longueur atteinte dans le tube. Nous nous sommes intéressés exclusivement à ce deuxième aspect de la question.

1. METHODES USUELLES DE MESURE DE LA COULABILITE

Une énumération de tous les dispositifs employés depuis plus d'un demi-siècle pour les déterminations de coulabilité, serait fastidieuse, chaque utilisateur ou presque ayant élaboré sa propre technique. Toutefois ces méthodes présentent des caractéristiques communes :

a) Le liquide se solidifie dans un canal horizontal ; ce canal, pour des raisons d'encombrement, est très fréquemment en forme de spirale. La coulée en spirale a fait l'objet d'un nombre considérable de publications et de plusieurs améliorations [53 à 64]. Ce dispositif présente l'avantage d'être peu sensible à des erreurs de nivellement.

b) On prévoit souvent un système plus ou moins efficace destiné à régulariser la hauteur de métal produisant la surpression nécessaire à la coulée.

Tous les dispositifs reposant sur ce principe présentent l'inconvénient majeur de nécessiter un certain "coup de main", afin d'assurer la reproductibilité des expériences. Ceci explique l'impossibilité de définir une valeur absolue de la coulabilité, et de comparer directement les résultats de deux expérimentateurs.

2. METHODE ADOPTEE

Il y a quelques années, Ragone, Adams et Taylor [65] ont proposé un dispositif notablement différent et présentant les propriétés d'une véritable mesure. Nous avons adopté ce procédé qui élimine théoriquement le "coup de main" de l'expérimentateur.

Au lieu de couler sous l'effet d'une pression hydrostatique, le liquide est aspiré dans un tube horizontal, sous une dépression constante et mesurée. Ainsi les conditions de l'expérience peuvent être bien contrôlées. D'autre part la quantité de liquide utilisée est celle qui est juste nécessaire pour remplir le canal, alors que dans les procédés classiques le canal ne correspond qu'à une faible fraction du volume total de l'éprouvette. Deux avantages en découlent : économie dans le cas de produits purs et coûteux et augmentation du nombre des mesures.

3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le schéma de principe de ce dispositif est représenté sur la figure 19. L'appareil se compose essentiellement d'un système de pompage, du tube et de son support, ainsi que d'un four.

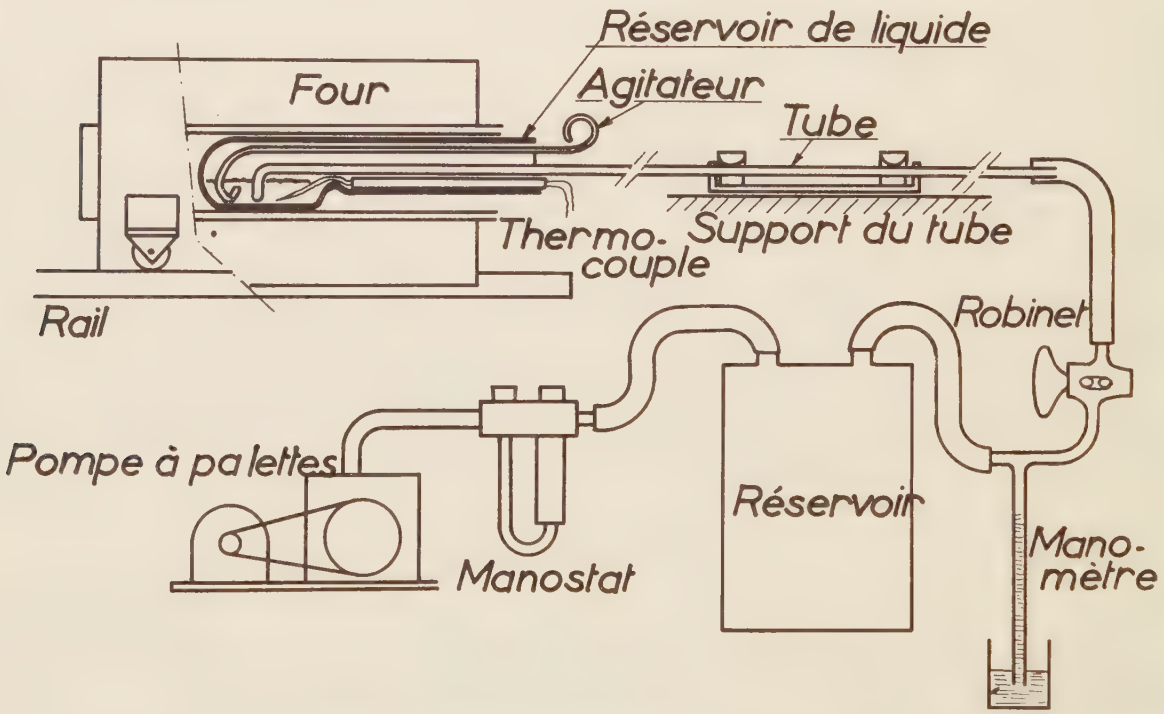

Fig. 19 - Dispositif expérimental pour coulabilité.

a) Système de pompage.

Une pompe à palettes maintient, à l'aide d'un manostat, une pression inférieure à la pression atmosphérique dans un réservoir d'environ 25 litres. Cette pression, stable à mieux de 1 % près, est mesurée à l'aide d'un manomètre à eau ou à mercure. Le réservoir peut être mis en communication avec le tube de coulée par la manœuvre d'un robinet à boisseau.

b) Le tube et son support.

Nous utilisons des tubes de Pyrex ayant une longueur de 1 mètre ou 1,30 mètre avec un diamètre intérieur de 3 mm, le diamètre extérieur étant de 6 mm. L'extrémité est coudée sur 3 cm avec un rayon de courbure supérieur à 1 cm.

L'emploi du Pyrex, déjà recommandé par Ragone, Adams et Taylor [65], permet d'une part l'observation de la cinétique de coulée, et d'autre part une mesure très facile de la longueur atteinte. Le Pyrex a une bonne résistance au choc thermique, et les auteurs ci-dessus ont pu l'utiliser pour la coulée de l'aluminium. Dans nos essais sur le plomb et l'étain, nous n'avons jamais observé de rupture à la coulée.

Dans le dispositif original de Ragone, Adams et Taylor, le robinet n'existe pas ; l'extrémité du tube qui plonge dans le liquide est scellée, le scellement étant volatilisé au contact du métal. Ceci assure l'application instantanée de la dépression, mais présente quelques inconvénients. Tout d'abord le produit d'obturation peut polluer les substances étudiées, surtout après plusieurs aspirations successives dans le même bain. D'autre part la chaleur spécifique du Pyrex n'étant pas négligeable, l'introduction dans le liquide refroidit celui-ci et ceci plus particulièrement dans la zone où se trouve la matière aspirée. Il devient ainsi difficile d'estimer la température réelle de coulée.

Nous préférons plonger le tube dans le bain, attendre l'homogénéisation de la température, puis effectuer la coulée par ouverture du robinet. La dépression n'est pas appliquée instantanément, mais l'écoulement de l'air est tellement plus rapide que celui du liquide, que l'erreur introduite, d'ailleurs reproductible, est négligeable.

Les tubes sont placés sur un support où ils sont maintenus dans une position strictement horizontale à l'aide de deux ressorts. Il est en effet connu depuis longtemps [66], que le nivellement du tube de coulée est un facteur important de la précision.

c) Le four.

Le tube de Pyrex étant fixé, c'est le four qui se déplace lors de l'introduction du tube. Le four tubulaire à résistance est donc monté sur rails. A l'intérieur du tube laboratoire en silice est disposé un récipient spécial, dans lequel est fondue la substance à étudier. Outre le tube de coulée, un thermo-couple et un agitateur pénètrent dans ce récipient. L'utilisation d'un col long rend possible l'étude de la coulabilité de certains corps organiques volatils et suffoquants. Les vapeurs se condensent avant la sortie et la matière déposée peut être refoulée dans la partie chaude, ce qui évite des variations intempestives de concentration.

4. MODE OPERATOIRE. - PRECISION

En dépit des apparences, un tel dispositif n'élimine pas complètement toute intervention de l'opérateur, et au fur et à mesure des déterminations de coulabilité, la reproductibilité s'est améliorée.

En effet la dispersion des premières mesures (mélanges de nitrates) est supérieure à 5 %, alors que pour les dernières (mélanges d'acide benzoïque et d'anhydride phtalique), elle est inférieure à 2 %.

La principale cause de dispersion réside dans la variation de température le long du tube au voisinage de l'alimentation. Cette variation est liée au profil thermique du four, si bien que toutes les mesures doivent être faites dans les mêmes conditions de variation de température. Dans le but de réduire la durée d'une série de déterminations, nous avons fini par toujours opérer au cours du refroidissement, avec une vitesse constante d'environ 1°C par minute. Le temps s'écoulant entre l'introduction du tube et la coulée doit être constant ; nous avons adopté en définitive une durée de cinq minutes.

La reproductibilité est améliorée également si on peut limiter la surfusion. Dans le cas des nitrates (solubles dans l'eau) et des corps organiques (légèrement solubles dans l'alcool), il a été possible de tapisser intérieurement le tube d'un film très fin de la substance qui doit s'y solidifier. Il suffit d'en aspirer une solution diluée dans le tube et d'évaporer. On dispose ainsi en tout point d'une amorce de solidification.

Avec ces précautions nous sommes parvenus à une reproductibilité meilleure que 2 %, ce qui est très nettement plus satisfaisant que tout résultat obtenu avec les méthodes de coulée classiques.

CHAPITRE XII

ALLIAGES MÉTALLIQUES

Jusqu'ici les études de coulabilité ont porté presque exclusivement sur des systèmes métalliques. La coulabilité des alliages est maintenant bien connue et, dès 1932, Portevin et Bastien [67-68], énonçaient les règles de variation de la coulabilité en fonction de la concentration.

Ces auteurs ont montré, en particulier, que la coulabilité variait au sens inverse de l'intervalle de solidification, c'est-à-dire que les métaux à fusion congruente (corps purs, eutectiques et composés définis), présentaient une coulabilité supérieure à celle des autres alliages.

Ceci peut être expliqué simplement par des différences dans le mode de solidification, mais plusieurs auteurs [69 à 73] ont voulu expliquer ces variations par l'influence de la viscosité du liquide coulé.

Le principal argument avancé repose sur l'existence supposée d'un minimum de viscosité à la concentration eutectique, mais ce minimum est incertain, plusieurs expérimentateurs n'ayant pu l'observer.

Les alliages étain-plomb ayant fait l'objet de publications contradictoires à ce sujet, nous avons repris l'étude comparative de la viscosité et de la coulabilité dans ce cas. Les mesures de viscosité ont été présentées au chapitre IX.

1. MESURE DE LA COULABILITE DES ALLIAGES ETAIN-PLOMB

La coulabilité de ce système a déjà été étudiée à plusieurs reprises [74 à 77] avec des résultats concordants. Nous avons refait cette détermination, non pour une confirmation superfétatoire, mais pour vérifier que l'appareillage utilisé conduit à des résultats comparables à ceux des dispositifs classiques.

Les alliages ont été préparés à partir d'étain Merck à 99,98 % d'étain, et de plomb électrolytique Peñarroya titrant 99,999 % de plomb. Nous n'avons pas procédé à des dosages de contrôle, les pertes lors de la fusion étant très faibles et la teneur de l'alliage obtenu pouvant être calculée avec une précision meilleure que 0,1 poids %, ce qui est très suffisant pour des mesures de coulabilité [31]. L'alliage étant fondu en atmosphère confinée, les pertes par oxydation sont également faibles.

La dépression employée est de 65 cm d'eau. Pour chaque alliage, une série de quatre à six mesures est faite au cours du refroidissement. On obtient une variation linéaire de la coulabilité en fonction de la température.

La coulabilité est généralement représentée à surchauffe liquide constante, c'est-à-dire avec un intervalle fixé entre le liquidus et la température de coulée. La valeur de la coulabilité à 50°C de surchauffe liquide a été obtenue par interpolation des résultats en fonction de la température, la position du liquidus étant déduite du diagramme d'équilibre de Stockdale [78].

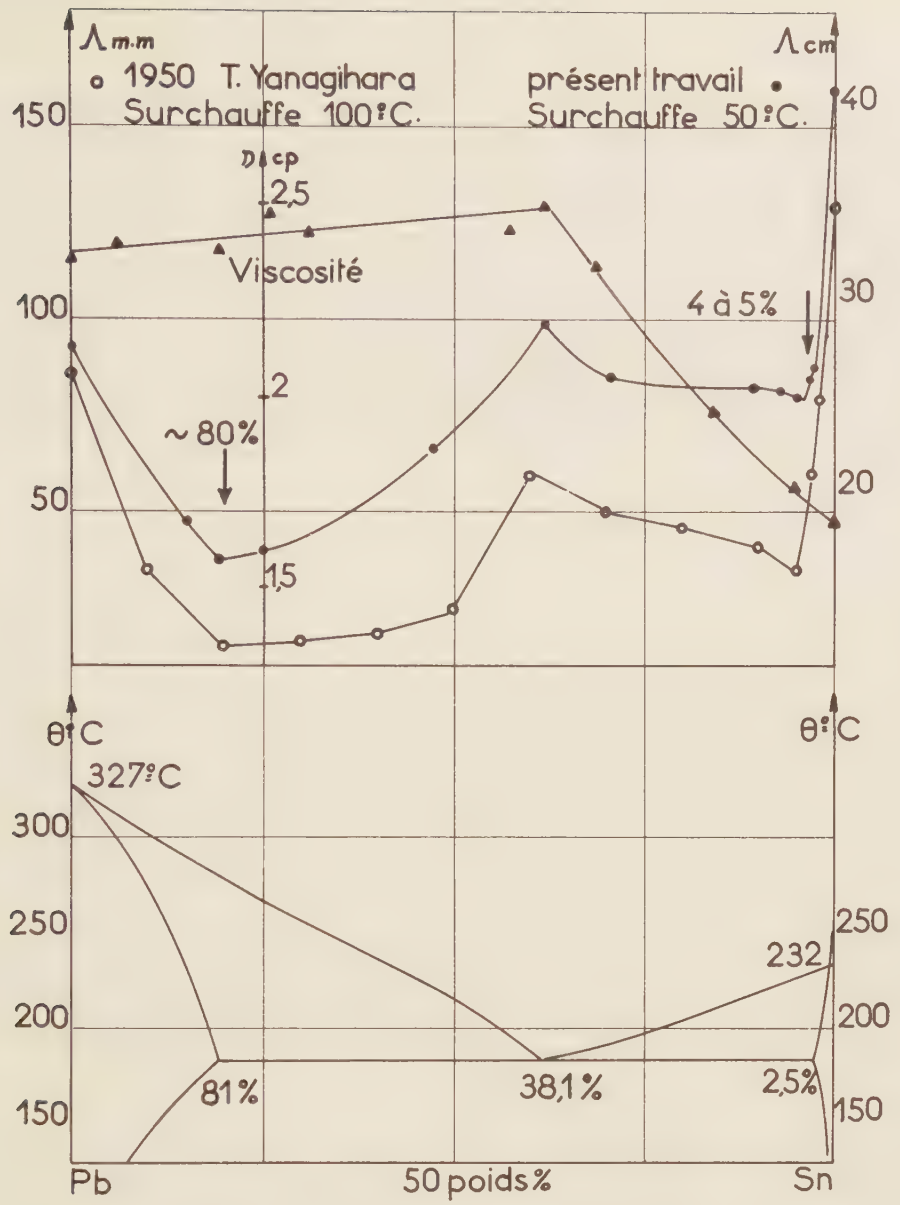

Fig. 20 - Coulabilité des alliages étain-plomb.

Les valeurs de la coulabilité de différents alliages sont rassemblées dans le tableau IX. La figure 20 représente, au-dessus du diagramme d'équilibre, la variation de la coulabilité comparée aux résultats de T. Yanagihara [77] qui sont les plus récents obtenus par une méthode classique. L'accord très satisfaisant montre la validité de la méthode de mesure employée.

2. COMPARAISON AVEC LA VARIATION DE LA VISCOSITE

Nous avons déjà montré au chapitre IX que les isothermes de la viscosité des alliages étain-plomb ne présentaient aucune singularité à la composition eutectique.

Pour comparer de façon valable la viscosité et la coulabilité de ces alliages, ces deux grandeurs doivent être représentées dans les mêmes conditions. La figure 20 indique donc également

la variation de la viscosité à surchauffe liquide constante. Le point anguleux qui apparaît à l'eutectique ne correspond pas à une propriété du liquide, mais est créé artificiellement par le mode de représentation.

On constate simultanément à l'eutectique un maximum de viscosité et de coulabilité. Il est donc bien évident que la viscosité n'est en rien responsable de la grande coulabilité de cet alliage. D'autre part les minima bien marqués de coulabilité au voisinage des limites de solution solide ne correspondent à aucun maximum sur la courbe de viscosité. Un tel rapprochement avait déjà été fait par Bastien [79-80].

Il existe par conséquent d'autres facteurs dont l'influence prépondérante efface le rôle de la viscosité. Mais, qui plus est, si on cherche à préciser les conditions d'écoulement du métal, on constate que les nombres de Reynolds atteints sont supérieurs à 10 000. Certains auteurs [81 à 85] ont déjà signalé le caractère turbulent des écoulements de métaux rencontrés dans la pratique.

Or au cours d'un écoulement turbulent, la loi de Poiseuille n'est plus vérifiée ; l'écoulement est bien davantage fonction de la rugosité des parois que de la viscosité. Ceci explique que cette propriété ne puisse jouer qu'un rôle extrêmement faible dans la coulabilité des métaux.

3. AUTRES ALLIAGES METALLIQUES

Il est possible de trouver maintes autres preuves de la non influence de la viscosité sur la coulabilité.

De nombreux travaux sur la viscosité des alliages ont conclu à l'absence de singularité à la composition eutectique [27-86 à 88]. Comme généralement ces eutectiques présentent un maximum de coulabilité, on peut faire un rapprochement analogue à celui que nous avons cité pour les alliages étain-plomb. Un cas apparent d'exception est l'eutectique aluminium-silicium. Poliak et Sergeev [89] ont publié des courbes de viscosité indiquant un minimum à l'eutectique, mais Patterson et Kümmerle [90] ont montré que, le maximum de coulabilité étant décalé par rapport à cette concentration, il n'existait pas non plus de corrélation entre la viscosité de ces alliages et leur coulabilité.

Dans un autre ordre d'idées, plusieurs auteurs ont établi et confirmé [31-44-91 à 94] l'existence d'un maximum relatif de viscosité des alliages liquides dont la concentration est voisine de celle d'un composé défini. Il s'agit là d'un maximum réel de viscosité, correspondant à une particularité de structure du liquide. Or il se trouve que ces composés définis ont également une grande coulabilité, alors que l'augmentation de viscosité devrait entraîner un minimum.

Tableau IX

Concentration en poids %	Coulabilité en cm	Concentration en poids %	Coulabilité en cm
100 % Pb	27,5	10,8 % Pb	26
15,15 % Sn	18,5	7,1 "	25,5
19,56 "	16	4,7 "	25
24,9 "	16,5	3,1 "	26
47,3 "	22,5	2,4 "	27
38,1 % Pb	30	100 % Sn	41
29,4 "	26,5		

4. POSITION DES MINIMA DE COULABILITE

En examinant la figure 20 on constate que les minima de coulabilité ne correspondent pas exactement aux minima de l'intervalle de solidification du diagramme d'équilibre. Si l'accord est satisfaisant du côté du plomb, le minimum de coulabilité des alliages riches en étain est situé à 4 ou 5 %, alors que la solution solide ne s'étend qu'à 2,5 %.

Il existe plusieurs cas de coïncidence entre minima de coulabilité et limite de solution solide. Portevin et Bastien [95] en ont observé dans le cas des alliages plomb-antimoine et antimoine-cadmium.

Par contre les exceptions sont très fréquentes. Outre le cas ci-dessus, on peut rencontrer des décalages dans les deux sens.

Le plus souvent, le minimum se produit pour des teneurs inférieures à celles des solutions solides saturées. Ceci a été trouvé par Niesse, Flemings et Taylor [96] pour les alliages magnésium-aluminium et magnésium-zinc, ainsi que par Floreen et Ragone [97] pour les alliages aluminium-cuivre et aluminium-magnésium, et on a pu croire que la règle de l'intervalle de solidification était applicable à condition de considérer un diagramme d'états hors d'équilibre.

Mais il est possible de rencontrer le cas inverse également dans les alliages étain-bismuth comme l'a montré T. Yanagihara [77]. Il sera donc nécessaire, pour expliquer ces faits, de compléter les règles de coulabilité après une étude du processus de solidification.

CHAPITRE XIII

SYSTÈMES NON MÉTALLIQUES

Nous avons étudié successivement un système ionique et deux systèmes organiques. Le système ionique choisi est composé des deux nitrates de lithium et de sodium. L'étude de la coulabilité de ces mélanges présente un double intérêt :

a) Vérification de la validité des règles de coulabilité étendues à des systèmes quelconques.

b) Les nitrates présentant des chaleurs latentes de fusion plusieurs fois plus élevées que celles des métaux tels que l'étain et le plomb, leur coulabilité est beaucoup plus grande, toutes autres choses restant égales. Il est donc possible de faire les essais avec une dépression réduite, en conservant des longueurs notables. Comme de plus leur viscosité cinématique est beaucoup plus grande que celle des métaux, on peut faire les mesures de coulabilité en régime laminaire ; la comparaison viscosité - coulabilité a donc ici une base logique.

Nous n'avons pas étendu aux systèmes organiques la confrontation viscosité - coulabilité. L'étude de ces systèmes, outre l'extension des règles de coulabilité à des corps quelconques, est faite pour tenter de préciser le rôle des solutions solides dans la coulabilité ; en effet il est possible de trouver des systèmes organiques ne formant aucune solution solide.

1. DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES MELANGES DE NITRATES DE LITHIUM ET DE SODIUM

La coulabilité étant représentée à surchauffe liquide constante, il a été nécessaire de déterminer le diagramme d'équilibre du système nitrate de lithium - nitrate de sodium. La position de l'eutectique a déjà été indiquée [98-99], mais la forme du liquidus n'était pas publiée.

a) Dispositif expérimental.

Le diagramme a été déterminé par analyse thermique différentielle. Le mélange de nitrates est fondu dans un creuset d'alumine de 3 cm^3. Un couple chromel-alumel, non attaqué par les nitrates, est plongé directement dans le bain. Un couple identique est placé à côté du creuset en un point repéré pour donner la même température que le premier en régime normal de refroidissement.

On applique alternativement aux bornes d'un galvanomètre la fém du couple plongeant dans le creuset et la différence des fém des deux couples, l'inversion se produisant toutes les 30 secondes. Les déviations sont enregistrées au moyen d'un suiveur de spot Photodyne placé à deux mètres du galvanomètre, ce qui donne simultanément la courbe de température et la courbe différentielle ; cette dernière est très amplifiée (20 cm pour 1°C), et les transformations se produisant dans le creuset sont marquées très nettement.

Les vitesses de refroidissement employées sont de 10 à 25°C par heure.

b) Résultats.

Le diagramme tracé sur la figure 21 a été établi à partir des courbes de refroidissement de 15 mélanges différents. Lors de la préparation des mélanges, et pour ne pas fausser le dosage, il est indispensable de dessécher et de conserver en dessicateur le nitrate de lithium, qui est déliquescent.

Nous trouvons l'eutectique à 43,0 ± 0,5 mole % de nitrate de sodium et à 196,0 ± 0,75°C, en bon accord avec les publications précédentes. La présence d'un point de transition, correspondant à la transformation allotropique du nitrate de sodium, n'avait pas été signalée à notre connaissance. Ce point correspond à 85,5 ± 1,0 mole % de nitrate de sodium et 278,0 ± 0,75°C. Cette température différant de moins de 0,25°C de la température de transformation du nitrate de sodium pur, la solubilité du nitrate de lithium dans la variété de nitrate de sodium stable à haute température doit être très faible.

L'analyse thermique ne donne pas de valeurs précises pour les limites de solution solide. Toutefois on peut indiquer qu'elles ne dépassent guère 2 à 3 mole %.

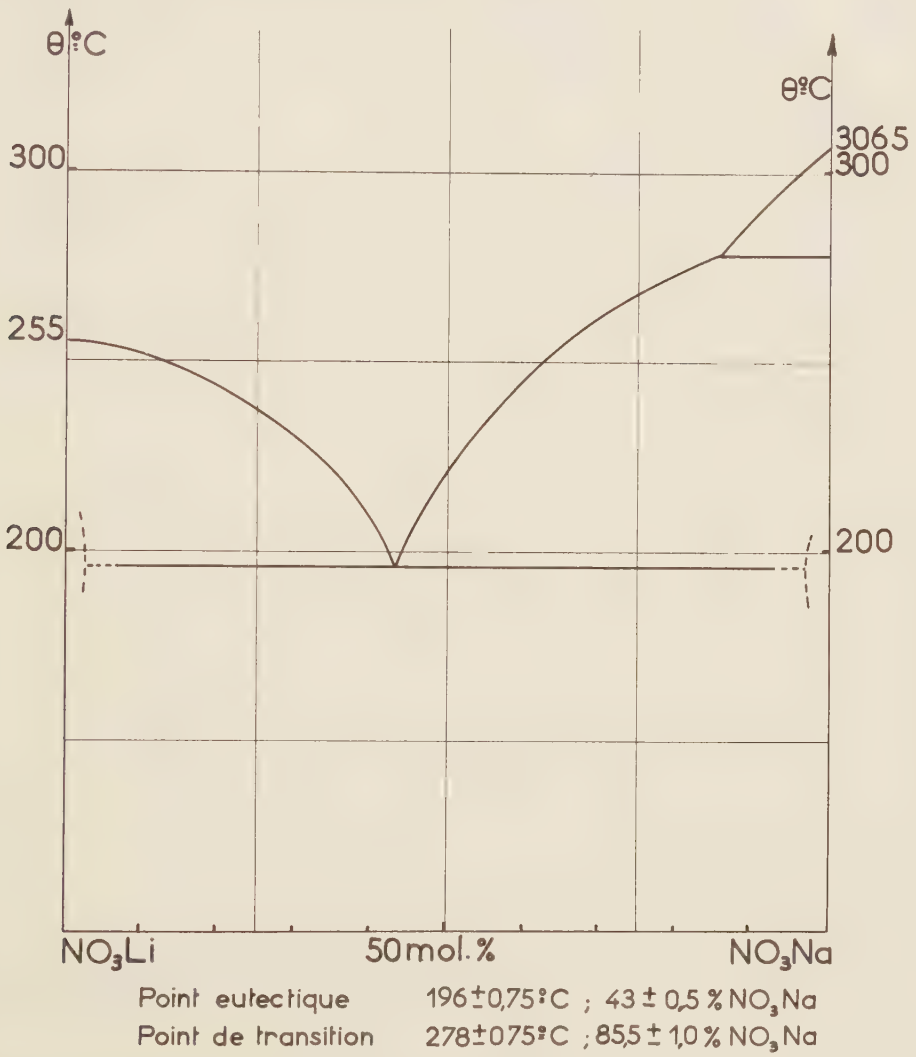

Fig. 21 - Diagramme d'équilibre du système nitrate de lithium-nitrate de sodium.

2. COULABILITE DES MELANGES DE NITRATES

Les mesures de coulabilité ont été faites sous une dépression de 30 cm d'eau. Les résultats sont rassemblés sur la figure 22 à trois températures différentes au-dessus du liquidus.

La dispersion, assez considérable, provient de la mesure de la coulabilité et non d'une erreur sur la concentration. Malgré cette dispersion, on distingue cependant assez nettement une allure de variation couramment rencontrée pour la coulabilité des alliages métalliques.

On observe à la concentration eutectique un maximum d'autant plus marqué que la surchauffe liquide est faible. Les minima de coulabilité correspondent à des teneurs nettement plus élevées que les limites de solution solide, compte tenu de l'erreur que peut introduire l'analyse thermique. La dispersion des résultats ne permet pas de dire si la présence d'un point de transition affecte les valeurs de la coulabilité.

3. COMPARAISON VISCOSITE - COULABILITE

Nous l'avons vu au chapitre X, les isothermes de la viscosité des mélanges de nitrates présentent une variation régulière, sans anomalie à la concentration eutectique. Comme dans le cas des métaux, la comparaison viscosité - coulabilité doit se faire dans les mêmes conditions, et ainsi que la figure 22, la figure 23 représente la viscosité à surchauffe liquide constante. Ici encore le maximum accusé de viscosité n'est qu'une conséquence de la forme du liquidus, et ne correspond pas à une particularité de structure du liquide.

L'absence totale de corrélation viscosité - coulabilité est ici flagrante, les mélanges coulant le mieux ayant paradoxalement la plus grande viscosité.

Le mélange eutectique coule plus longtemps et plus lentement que les compositions voisines ; comme on est en régime laminaire, sauf aux tous premiers instants de l'essai, il est possible que la viscosité aît une légère action.

Un calcul simple permet de se rendre compte des ordres de grandeur. Considérons un tube cylindrique horizontal de rayon R, dans lequel pénètre un liquide de viscosité η sous l'action d'une pression P. Cherchons la longueur l atteinte après un temps t.

La loi de Poiseuille s'écrit :

$$\left(\frac{dv}{dt} = \frac{\pi P R^4}{8 l \eta} \right)$$

d'autre part :

$$\left(\frac{dv}{dt} = \pi R^2 \frac{dl}{dt} \right)$$

d'où :

$$l \frac{dl}{dt} = \frac{P R^2}{8 \eta}$$

et si on pose $t = 0$ pour $l = 0$:

$$l = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{Pt}{\eta}}$$

En présence de solidification cette formule n'est plus valable mais donne un ordre de grandeur du phénomène. On peut d'ailleurs montrer que dans l'hypothèse d'une vitesse de solidification linéaire en fonction du temps, on a une loi de la forme :

$$l = a R^n \sqrt{\frac{Pt}{\eta}}$$

où la viscosité joue un rôle identique.

La viscosité intervenant à la puissance $\frac{1}{2}$ ne peut avoir une grande influence. Par exemple dans le cas de l'eutectique ci-dessus à 50°C de surchauffe liquide, la viscosité est de 4,8 cp au lieu de 3,2 cp environ pour une courbe régulière. En absence de toute autre influence, la coulabilité doit être réduite dans le rapport 4,8/3,2 soit de 22 %.

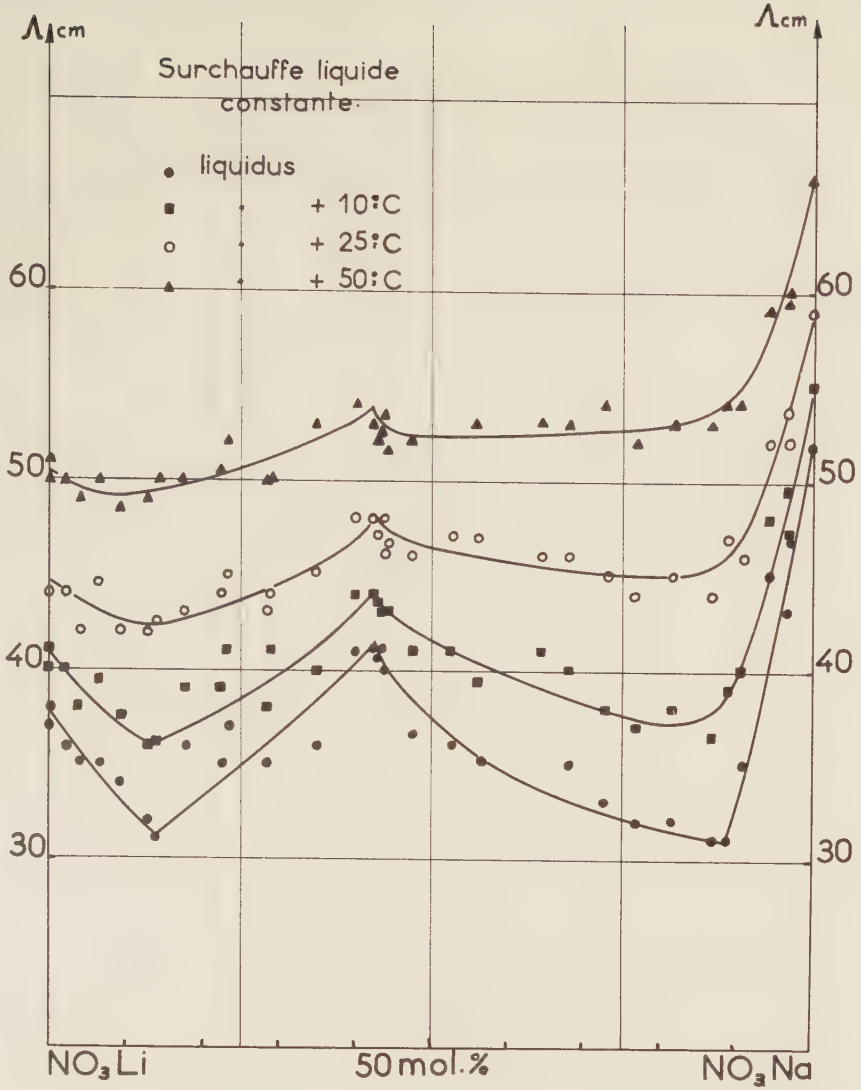

Fig. 22 - Coulabilité des mélanges de nitrates.

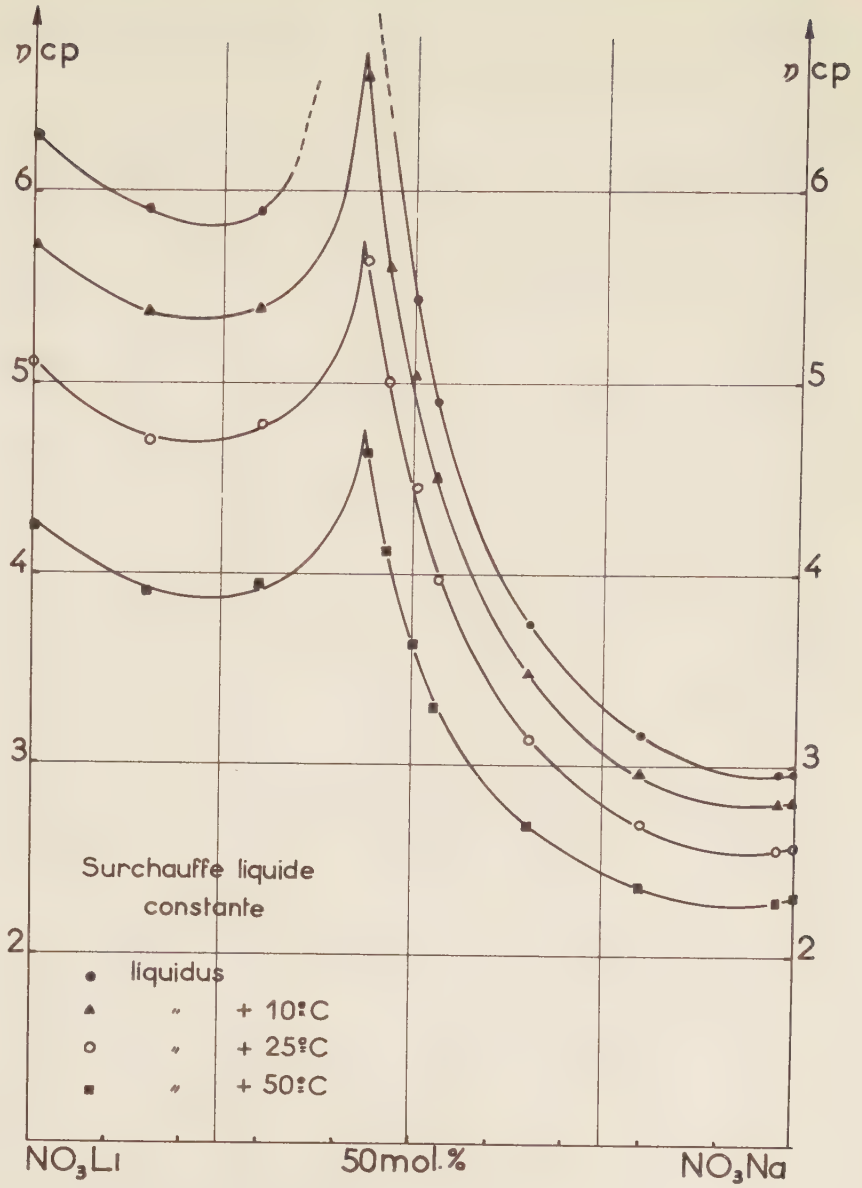

Fig. 23 - Viscosité des mélanges de nitrates.

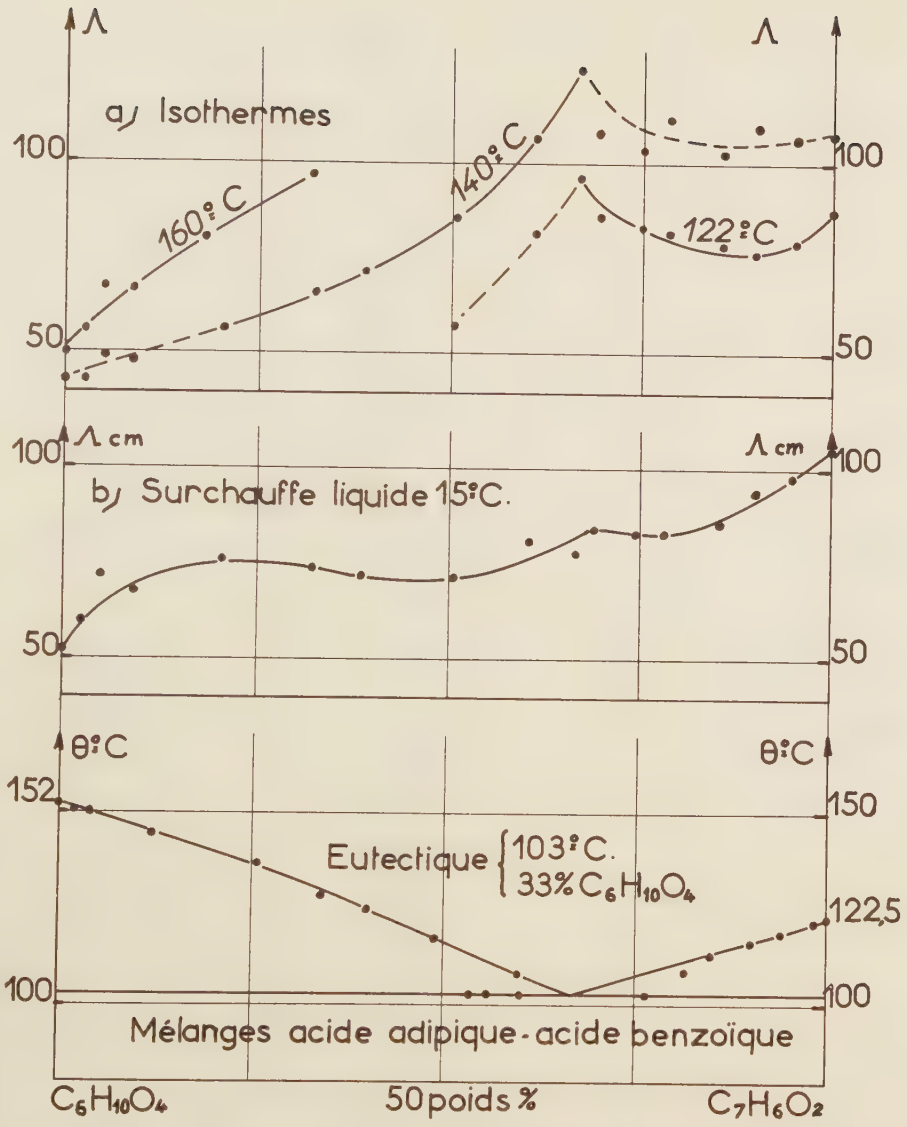

Fig. 24 - Coulabilité et diagramme d'équilibre d'un système organique sans solutions solides.

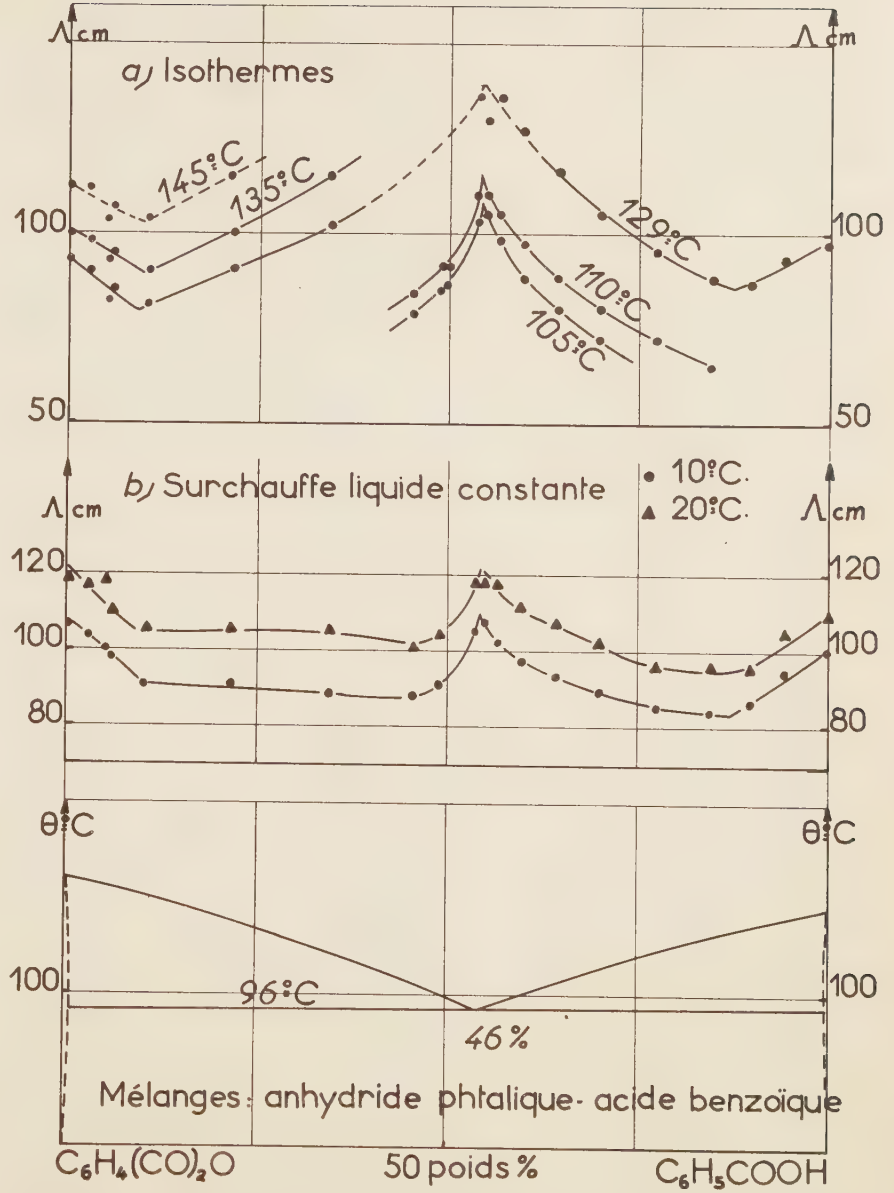

Fig. 25 - Coulabilité et diagramme d'équilibre d'un système organique avec solutions solides.

Puisque la coulabilité, en fait augmente à cette concentration, c'est qu'un autre phénomène joue un rôle plus important que la viscosité. L'examen des formules ci-dessus montre qu'une solidification éventuelle, affectant simultanément R et t, les modalités de cette solidification auront une influence beaucoup plus déterminante sur la longueur atteinte.

4. SYSTEMES ORGANIQUES

Nous n'avons pas poursuivi un parallèle inutile avec la viscosité et la présente étude ne porte que sur la coulabilité. Nous avons choisi deux systèmes organiques :

acide adipique - acide benzoïque

acide benzoïque - anhydride phtalique.

a) Diagrammes d'équilibre.

Les diagrammes d'équilibre n'étant pas publiés, il a fallu les déterminer à l'aide du dispositif expérimental décrit au §1-a.

Dans les deux cas il s'agit de systèmes eutectiques simples mais les liquidus étant peu inclinés et la surfusion gênante, la position des eutectiques ne peut être déterminée avec précision par analyse thermique.

Comme on le verra, la coulabilité présentant une variation d'un type maintenant classique, avec un maximum sensiblement à la position de l'eutectique donnée par l'analyse thermique, on s'est aidé des résultats de coulabilité pour placer l'eutectique avec précision. Ceci est possible parce qu'il n'existe pas de film superficiel gênant, et qu'on peut déposer le long du tube un dépôt très mince servant d'amorce de cristallisation ce qui supprime la surfusion.

Les diagrammes obtenus sont représentés respectivement sur les figures 24 et 25. Nous n'avons pas de preuve directe de l'existence de solutions solides. Toutefois, en accord avec des travaux récents de Drouzy et Mascré [100], nous avons étudié par analyse thermique la proportion d'eutectique en fonction de la concentration. Pour les mélanges d'acide adipique et d'acide benzoïque, on obtient une droite passant par l'origine, ce qui correspond à l'absence totale de solution solide. Pour les mélanges d'acide benzoïque et d'anhydride phtalique, on obtient une courbe passant également par l'origine. La présence d'une courbure correspond à une diffusion imparfaite dans le solide et révèle l'existence de solutions solides, d'ailleurs très limitées.

b) Coulabilité.

Les résultats expérimentaux confirment la validité des règles de coulabilité de Portevin et Bastien, pour des systèmes quelconques. Les figures 24 et 25 représentent les valeurs obtenues à température constante et à surchauffe liquide constante pour les deux systèmes étudiés.

Le premier système, sans solutions solides, présente bien un faible maximum à l'eutectique, mais pas de minima vers les concentrations faibles.

Le deuxième système, formant des solutions solides, présente une variation tout à fait classique, les minima de coulabilité étant très marqués mais décalés vers les concentrations élevées par rapport aux limites de solution solide.

On sait que la présence de solutions solides agit sur la morphologie des cristaux formés [101]; nos résultats laissent donc déjà espérer qu'une étude du mode de solidification rendra compte des variations de coulabilité en fonction de la concentration.

Il est possible de remarquer accessoirement sur la figure 25 la bonne reproductibilité des essais de coulabilité (isothermes à 105 et 110°C) qui permettent une détermination rapide et précise des compositions eutectiques.

CHAPITRE XIV

RELATION ENTRE DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE ET COULABILITÉ

Dans les chapitres précédents, nous avons prouvé expérimentalement que la viscosité n'avait pas d'influence sur la coulabilité. Ceci a été justifié dans le cas des écoulements turbulents et même pour des écoulements laminaires. Il reste donc à expliquer la raison exacte des variations de coulabilité en fonction de la concentration.

Dès 1932 Portevin et Bastien [67-68] ont établi le parallèle entre la coulabilité et le diagramme d'équilibre dans le cas des systèmes métalliques. La coulabilité varie en sens inverse de l'intervalle de solidification. Les écarts constatés depuis pour la position des minima de coulabilité, loin de remettre en question le rôle du diagramme d'équilibre, vont nous permettre de mieux comprendre le mécanisme réel de la coulabilité, et au prix d'une légère modification, de conserver la règle de variation de la coulabilité, étendue à des systèmes non nécessairement métalliques.

Nous allons montrer qu'il est possible de rendre compte des différences de coulabilité par une étude du processus de solidification des substances coulées [102].

1. PROCESSUS D'OBTURATION DU TUBE DE COULEE

On a longtemps cru que l'obturation du tube de coulée se faisait à l'extrémité de la colonne en cours de solidification, le métal se refroidissant progressivement au cours de son avance, et que la section ayant parcouru la plus grande distance se solidifiait la première, la partie arrière de la colonne restant liquide. La seule justification qu'on aît donné, semble-t-il, de cette hypothèse, est l'absence de retassure à l'extrémité.

Depuis quelques années, des preuves se sont accumulées en faveur d'une seconde hypothèse : le liquide dépose des couches solidifiées concentriques le long du canal, de sorte que la plus forte épaisseur se trouve à proximité de l'alimentation, et que c'est dans cette région que se fera l'obturation. Cette hypothèse est justifiée par les faits suivants :

a) La grande rapidité du phénomène et la nature radiale des gradients de température ne permettent la solidification qu'à la surface extérieure du liquide. La solidification en un point commence dès le passage du liquide ; comme celui-ci se refroidit au cours de son avance, la vitesse initiale de solidification sera de plus en plus faible. En outre la solidification commencée en un point se poursuit pendant l'avance du liquide. En conséquence la fermeture du tube se produira au voisinage du premier dépôt de solide, c'est-à-dire assez près de l'alimentation à une distance dépendant de la surchauffe liquide.

b) Ragone, Adams et Taylor [65] ont calculé, dans cette deuxième hypothèse, la vitesse d'avance de la colonne liquide en fonction du temps. Leurs calsuls ont été vérifiés expérimentalement en utilisant la cinématographie rapide.

c) Comme d'autres auteurs [103], nous avons observé des retassures à l'extrémité comme le montre la figure 26-1 pour un alliage étain-plomb. La figure 26-2 montre que sous l'effet de sa densité et de son énergie cinétique, le métal peut se répandre vers l'avant avec parfois un décollement par rapport à la paroi latérale, à proximité immédiate de l'extrémité. Dans ce cas très fréquent [90], la retassure peut être masquée. Lors de la coulée des nitrates et des corps organiques, l'observation directe montre que le mélange arrive liquide à l'extrémité et la retassure est très nette (figure 26-3). On peut obtenir pour une longueur de 100 cm sur un diamètre de 0,3 cm, une retassure cônique longue de 4 à 5 cm, ce qui correspond à une obturation très proche de l'alimentation.

La figure 26-4 représente la répartition des couches en cours de solidification vers l'endroit de la fermeture. La vitesse d'obturation dans cette région détermine en grande partie la coulabilité.

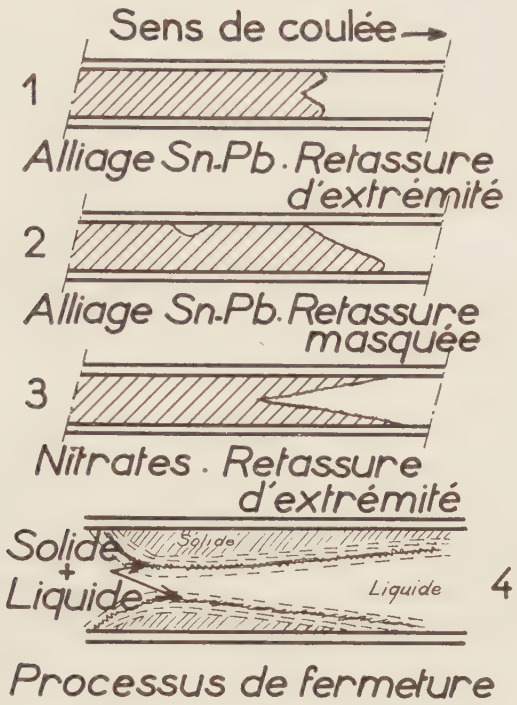

Fig. 26

2. EXPLICATION PROPOSEE POUR LES VARIATIONS DE COULABILITE

Nous allons maintenant donner une explication de l'influence de la concentration de l'alliage ou du mélange sur la coulabilité. Nous raisonnerons sur la figure 27 représentant un diagramme dérivé du diagramme d'équilibre placé en regard d'une demi-section longitudinale d'une portion du canal de coulée.

Pour la clarté de l'exposé, nous supposerons d'abord les vitesses de diffusion très grandes à courte distance, et faibles à grande distance.

Imaginons un alliage en train de se solidifier dans le tube. Du fait de l'existence d'un gradient radial de température, on trouve le long du rayon toutes les températures du liquide au solide. On peut ainsi établir une correspondance entre la coupe du tube et le diagramme d'équilibre. On rencontre successivement les trois étapes de solidification qu'a indiquées Portevin :

a) Les premiers cristaux formés sont libres de se déplacer dans le liquide,

b) Les cristaux, se rejoignant, sont immobilisés et le liquide seul peut se déplacer,

c) La croissance du solide finit par immobiliser le liquide par cloisonnement.

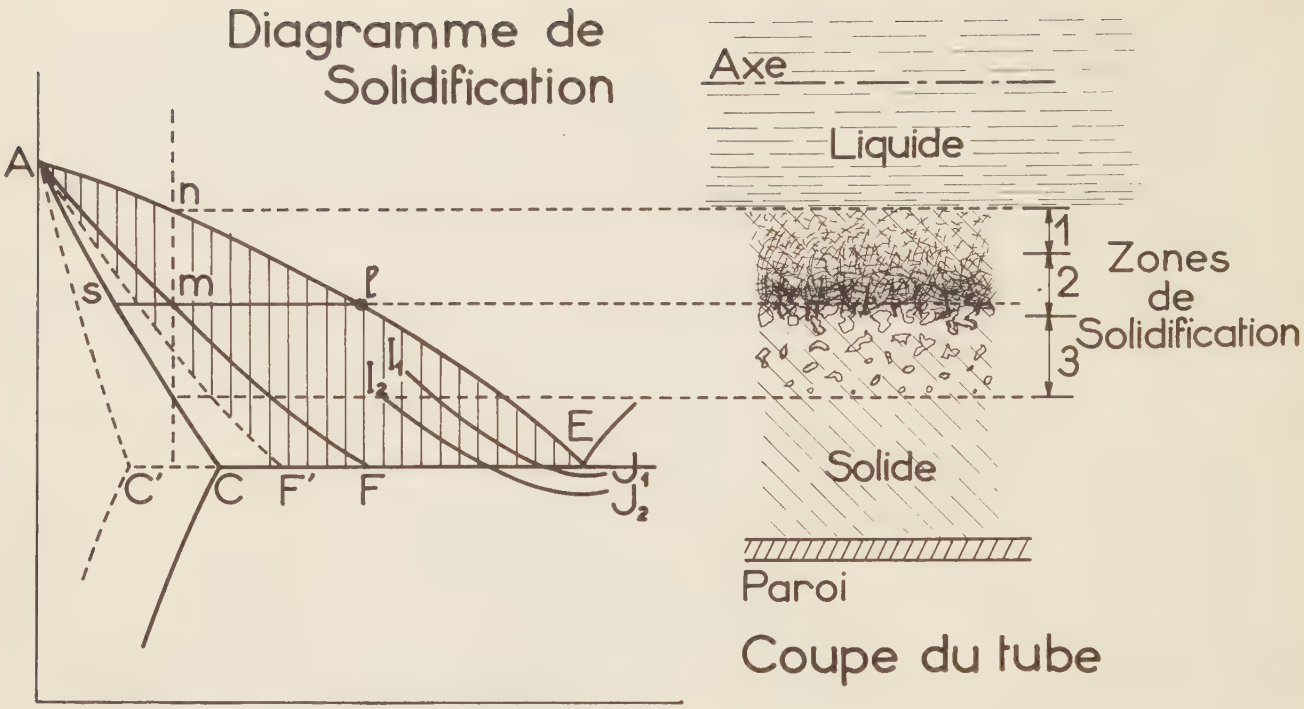

Fig. 27

L'écoulement devient impossible probablement vers la fin de la seconde étape. Le dessin est schématique : l'importance relative des trois étapes dépend du corps considéré et de la concentration de l'alliage. D'autre part l'encombrement de la couche en cours de solidification, par rapport aux dimensions du tube, dépend des conditions expérimentales.

La matière correspondant au point m se trouve donc à la limite d'écoulement. On peut à ce moment définir un taux de solidification en fin d'écoulement $\gamma = ml/ls$, qui est inférieur ou égal à l'unité, et qui indique la proportion de solide nécessaire pour bloquer l'écoulement. Selon la forme des cristaux, γ varie de 1 pour des solidifications à interface pratiquement lisse, jusqu'à des valeurs d'autant plus faibles que les cristaux sont plus déliés et ramifiés.

Il est visible dès lors que la coulabilité d'un alliage sera plus faible que celle d'un métal pur et ce pour une double raison :

a) Une raison géométrique. L'existence d'un intervalle de solidification entraîne celle d'une couche en cours de blocage mn, dont l'encombrement tend à obturer plus rapidement le canal.

b) Une raison thermique. A la fin de l'écoulement la solidification n'est pas achevée, et tout se passe comme si on coulait un métal ayant une chaleur de fusion plus faible, ce qui accélère la vitesse d'avance du front de solidification.

On peut maintenant suivre la variation de la coulabilité en fonction de la concentration. Une série de travaux récents [101-104 à 111] a montré que, particulièrement dans les conditions de refroidissement très rapide qui ont lieu lors d'un essai de coulabilité, l'interface solide liquide présente un aspect qui varie fortement en fonction de la concentration. Pour le corps pur et des teneurs en additions faibles, on a une interface dite "en cellules" très peu accidentée. Au fur et à mesure de l'accroissement de la teneur en addition, l'interface devient de plus en plus accidentée et passe progressivement à un aspect dentritique. Le taux de solidification en fin d'écoulement défini ci-dessus décroît à partir de l'unité en fonction de la teneur en addition. Quand on s'éloigne du corps pur, la fin de l'écoulement se produit donc de plus en plus tôt et le point m décrit une courbe AF s'écartant progressivement du solidus, et que nous appellerons courbe de fin d'écoulement. Au point F l'encombrement de la couche en cours de solidification atteint son maximum, et on observe le minimum de coulabilité, car simultanément γ passe par un minimum.

En effet si on considère un alliage à droite du point F, les cristaux primaires ne sont plus en quantité suffisante pour arrêter l'écoulement, et celui-ci ne cessera qu'après un dépôt d'eutectique ; ce dépôt se faisant avec une interface plus lisse, la fermeture nécessitera une plus grande

quantité de matière, et γ commencera à croître pour rejoindre l'unité à la composition eutectique. Le maximum de coulabilité à l'eutectique correspond à la diminution de l'intervalle de solidification, et au fait que la fin d'écoulement exige une solidification complète et l'évacuation de toutes les calories constituant la chaleur de solidification.

En l'absence totale de solutions solides, ce qui ne peut se produire que dans des systèmes organiques à molécules très différentes, les cristaux primaires sont toujours constitués de corps pur et l'évolution morphologique peut ne pas se produire, si bien que les minima de coulabilité ne sont pratiquement pas marqués. Il s'agit là d'une simple hypothèse car l'évolution de forme en fonction de la concentration ne s'étend pas nécessairement aux cristallisations en aiguilles des corps organiques étudiés plus haut.

Dans la réalité les vitesses de diffusion sont limitées et le diagramme d'équilibre doit être remplacé par des courbes d'états hors d'équilibre AC' et AF' décalées vers la gauche ; on peut également envisager des décalages verticaux dus à la surfusion. Le minimum de coulabilité correspond donc au point F' et également au maximum de l'intervalle de solidification réel, hachuré sur la figure. On comprend maintenant pourquoi ce minimum peut être situé à droite de la limite de solution solide saturée (cas des solutions de plomb dans l'étain). Dans le cas d'une solution solide étendue, le point F' peut se confondre avec le point C (cas des solutions d'étain dans le plomb), et même le point F' peut se trouver à gauche du point C (cas des solutions de zinc dans le magnésium).

Les courbes telles que AF' ne sont pas une vue de l'esprit. T. Yanagihara [77] les a effectivement déterminées pour les alliages étain-plomb et étain-bismuth. Elles sont représentées schématiquement en I_1J_1 et I_2J_2 pour des vitesses de refroidissement de quelques dizaines de degrés par minute, I_2J_2 correspondant au refroidissement le plus rapide. On conçoit donc que de telles courbes puissent rejoindre AF' dans les conditions de refroidissement très rapide qui ont lieu lors d'un essai de coulabilité.

3. APPLICATIONS DE LA COULABILITE

On peut rechercher d'autres applications que l'étude des propriétés de fonderie, et essayer d'utiliser les résultats de coulabilité pour obtenir des renseignements sur les diagrammes d'équilibre.

D'après ce qui précède la méthode ne convient pas pour déterminer avec précision la position des limites de solutions solides, mais peut révéler l'existence de telles solutions.

D'autre part, à condition de prendre des précautions pour éviter la surfusion, il est possible d'utiliser la mesure de la coulabilité pour une détermination rapide et précise de la concentration eutectique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pensons avoir apporté en viscosimétrie, particulièrement à haute température, une méthode bien adaptée aux mesures absolues des viscosités faibles. De telles mesures sont indispensables pour préciser les valeurs des viscosités des métaux purs. Les liquides métalliques sont relativement plus simples que les liquides moléculaires, et une bonne connaissance expérimentale de leur viscosité permettrait d'étayer solidement une théorie de la structure des liquides.

En effet, faute de données expérimentales sûres, les théories actuellement proposées n'ont reçu aucune confirmation pratique. Les écarts que nous avons rencontrés entre nos résultats et les valeurs antérieurement publiées pour l'étain, le plomb et même dans le cas du mercure, montrent qu'il reste encore un gros travail à faire dans ce domaine.

Nous nous abstenons volontairement de toute conclusion tendant à confirmer telle ou telle théorie, car nos données sont trop peu nombreuses pour fournir une preuve quelconque. Nous avons toutefois indiqué que la loi exponentielle de variation de la viscosité en fonction de l'inverse de la température absolue était bien vérifiée par nos expériences. Nous n'avons pas rencontré d'anomalie de viscosité au voisinage du point de fusion pour des métaux purs, alors que la présence d'impuretés solides, en modifiant les conditions expérimentales, a pu faire croire à l'existence de tels phénomènes.

Au sujet de la viscosité des alliages ou des mélanges ioniques, nous n'avons pas observé de particularités de viscosité aux concentrations eutectiques. Il semble donc que la structure des eutectiques liquides ne présente pas de différence profonde avec celle des liquides de concentrations voisines. Ceci est d'ailleurs en accord logique avec la variation continue généralement indiquée pour la densité.

En ce qui concerne la coulabilité, nous avons apporté des preuves théoriques et expérimentales montrant que la viscosité a une influence très secondaire sur cette propriété.

Nous pensons utile de répéter que les forces de viscosité sont extrêmement faibles, ce qui, d'une part, réduit singulièrement leur possibilité d'intervention dans des manipulations industrielles de métaux fondus, et, d'autre part, explique les divergences entre des mesures de viscosité qui n'ont pas toujours été faites avec la circonspection qui s'imposait.

Finalement, sans faire appel à la notion de viscosité, nous avons pu rendre compte de toutes les variations de coulabilité en fonction de la concentration, par une étude du seul processus de solidification.

BIBLIOGRAPHIE

[1] HAGENBACH (E) - Ann. Physik (1860), *109* , 385.

[2] RIEMANN et HERSCHEL - J. Amer. Chem. Soc. (1928), *50* , 46.

[3] SAUERWALD - Z. f. Physik (1929), *54* , 844.

[4] ERCK (S) - Handbuch der Experimentalphysik Tome IV, 4, p. 467 Leipzig 1932.

[5] PETER (S) et WAGNER (E) - Z. f. Physikalische Chemie (1958), *17* , 184-198.

[6] MILOVITCH - Bases de la dynamique du liquide (1933). Ed. Energo-Izdat. SSSR cité par [12].

[7] VERSCHAFFELT (JE) - Communications from the Physical Laboratory Leiden n° 148 B.

[8] HELMHOLTZ et PIOTROVSKI - Sitzungbericht der Kais. Acad. der Wis. (1860), *40* , 607.

[9] MEYER - Ann. Phys. (1891), *43* , 1.

[10] KNAPPWOST - Z. f. Phys. Chem. (1952), *200*, 81.

[11] ANDRADE et CHIONG - Proc. Phys. Soc. (1936), *48* , 247.

[12] SCHVIDKOVSKI (EG) - Quelques questions sur la viscosité des métaux fondus. Ed. Impr. Tech. d'Etat Moscou (1955).

[13] KESTIN, NEWELL et BECKWITH - Z. angew. Math. Phys. Schweitz (1957), *8* , n° 6, 433-49 et 450-65.

[14] ROSCOE - Proc. Phys. Soc. G. B. (1958), *72*, part IV, 576-84.

[15] KONSTANTINOV - Zhn. Fiz. Khim. (1950), *24* , 953-4.

[16] SCHVIDKOVSKI (EG) - Dokl. Acad. Nauk SSSR (1944), 2.

[17] SCHVIDKOVSKI - Ytch. Zap. Mosk. Univ. (1944), *74* , 135.

[18] SCHVIDKOVSKI - Vest. Mosk. Univ. (1950) n° 12.

[19] BUTOV, PRISS et SCHVIDKOVSKI - Zhn. T. Fiz. (1951), *21* , n° 11.

[20] ARMBRUSTER, AZOU et BASTIEN - C. R. Acad. Sc. Fr. (1960), *250*, 2816.

[21] ARMBRUSTER, AZOU et BASTIEN - Métaux, Corrosion, Industrie (1960), *35* , n° 418.

[22] ARMBRUSTER, AZOU et BASTIEN - C. R. Acad. Sc. Fr. à paraître.

[23] Valeurs citées dans "Handbook of Chemistry and Physics" Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland Ohio.

[24] ERK - Z. Phys. (1928) *47*, 886.

[25] SCHMIDT - (1933) cité par [23].

[26] LEWIS - Proc. Phys. Soc. (1936), *48* , 102.

[27] SAUERWALD et TOPLER - Z. anorg. allg. Chem. (1926), *157*, 117.

[28] SCHVIDKOVSKI - Vest. Mosk. Univ. (1950), n° 12.

[29] CULPIN (MF) - Proc. Phys. Soc. (1957), *20 B*, 1069-79.

[30] ARPI - Z. Metallog. (19 14), *5* , 142.

[31] PLUSS - Z. anorg. allg. Chem. (1915), *93* , 1.

[32] GERING et SAUERWALD - Z. an. allg. Chem. (1935), *223* , 204.

[33] JONES et DAVIES - J. Inst. Met. (1957), *86* , 4, 164.

[34] STOTT - Proc. Phys. Soc. (1933), *45*, 530.

[35] ESSER, GREIS et BUNGARDT - A. Eisenh. (1934), *7* , 385.

[36] YAO et KONDIC - J. Inst. Met. (1952), *81*, 17.

[37] GEBHARDT et KOSTLIN - Z. Metallk. (1957), *48* , 636.

[38] CHIONG - Proc. Roy. Soc. (1936), *A157*, 264.

[39] JONES et BARTLETT - J. Inst. Met. (1952/53), *81*, 145.

[40] GORIAGA et SCHVIDKOVSKI - Vest. Mosk. Univ. SSSR (1956), série phys. math. 33-38.

[41] YAO - Giesserei (1956), *17* , 897.

[42] GLAZOV et PETROV - Izv. Akad. Nauk SSSR (1958), n° 2 15-19.

[43] FAWSITT - Proc. Roy. Soc. (1908), *A80* , 270-298.

[44] FISHER et PHILLIPS - Trans AIME Septembre 1954, p. 1060.

[45] GORIAGA et SCHVIDKOVSKI - Vest. Mosk. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astr. Fiz Khim. (1956), *11*, 2, 71-6.

[46] FRENKEL - Z. Phys. (1926), *35* , 652.

[47] KOCHENDORFER - Z. Naturforschung (1948), *3a* , 329.

[48] WIRTZ - Z. Naturforschung. (1948), *3a* , 672.

[49] ANDRADE - Nature (1930), *125*, 309.

[50] BIENIAS et SAUERWALD - Z. anorg. allg. Chem. (1927), *161* , 51.

[51] LORENTZ - (1912), cité dans [23].

[52] BURNS, MORRIS et WILKINSON - J. Sci. Instrum. G.B. (1958), *35* , n° 8, 291-3.

[53] SAITO et HAYASHI - Proc. Coll. of Eng. Kyoto Imp. Univ. (1919), II, 83.

[54] SAITO et HAYASHI - Proc. Coll. of Eng. Kyoto Imp. Univ. (1924), IV, 165.

[55] PORTEVIN (A) - Historique des essais de coulabilité. Annexe au cours de Métallurgie. Ec. Sup. de Fond. Ed. 1930 p. 152.

[56] SAEGER et KRYNITSKY - Trans. AFA (1931), *39*, 513.

[57] COURTY - Rev. de Métallurgie (1931), *28* , 169.

[58] KRYNITSKY - Metals and Alloys (1933), *4* , 79.

[59] EASTWOOD et KEMPF - Trans. AFA (1939), *47* , 571-82.

[60] KRON et LORIG - Trans. AFA (1939), *47*, 583.

[61] TAYLOR, ROMINSKI et BRIGGS - Trans. AFA (1941), *49* , 1-93.

[62] WORTHINGTON - Foundry Trade J. (1950), Juillet, *87* , 87.

[63] KONDIC - Foundry Trade J. (1950), juin, *88* , 691.

[64] KONDIC - Giesserei Dtsch. (1957), *44* , n° 21, 655.

[65] RAGONE, ADAMS et TAYLOR - Trans. AFS (1956), *64* , 640-52.

[66] RUFF - Iron and Steel Inst. Carnegie Schol. Memoirs, (1936), *25* , 1-39.

[67] PORTEVIN et BASTIEN - C. R. Acad. Sci. Fr. (1932), *194*, 599.

[68] PORTEVIN et BASTIEN - C. R. Acad. Sci. Fr. (1932), *194*, 850.

[69] YAO et KONDIC - Met. Ind. (1951), *79*, 435.

[70] YAO et KONDIC - Met. Ind. (1951, *79*, 460.

[71] NACKEN - Giesserei (1954), *41*, 68.

[72] KESSLER et DETERING - Light Metals (1957), avril, p. 131.

[73] COOKSEY, KONDIC et WILCOCK - Brit. Found. (1959), *52*, 9, 381.

[74] PORTEVIN et BASTIEN - J. Inst. Met. (1934), *54*, n° 1.

[75] RAGONE, ADAMS et TAYLOR - Trans. AFS (1956), *64*, 653-7.

[76] KONDIC et KOZLOWSKI - J. Inst. Met. (1948/49), *75*, 665.

[77] TADASHI YANAGIHARA - Scient. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. (1950), *2a*, 843-55.

[78] STOCKDALE - J. Inst. Met. (1932), *49*, 267-82.

[79] BASTIEN - Bulletin de l'ATS (1937), XI, 361-78.

[80] BASTIEN - Rev. de Métallurgie (1943), *40*, 12, 353.

[81] RUFF - Z. Metallk. (1937), *29*, 238-41.

[82] RABINOVITCH - Dokl. Akad. Nauk SSSR (1946), *54*, 395.

[83] CZIKEL et GROSSMANN - Freiberg Forsch. H. (1955), B, n° 8, 111-40.

[84] GUHL - Freiberg Forsch. H. (1955), B, n° 8, 147-70.

[85] SCHEIL et POHL - Giesserei (1956), *43*, 805-12.

[86] GEBHARDT, BECKER et TRAGNER - Z. Metallk. (1954), *45*, 83.

[87] GEBHARDT, BECKER et SEBASTIAN - Z. Metallk. (1955), *46*, 669.

[88] GOLIK et BABENKO - Ukraïn. fiz. Zhn. (1958), *3*, 3, 365-9.

[89] POLIAK et SERGEEV - Dokl. Akad. Nauk SSSR (1941), *30*, 137.

[90] PATTERSON et KUMMERLE - Giesserei (1959), *46*, 23, 897-904.

[91] BELASHCHENKO - Zh. fiz. Khim. SSSR (1958), *32*, n° 4, 825-30.

[92] GEBHARDT et KOSTLIN - Z. Metallk. (1958), *49*, 13, 605-13.

[93] KNAPPWOST et HORTZ - Z. Phys. Chem. Frank. (1959), *22*, 1-2, 139-57.

[94] ZJAZEV et ESIN - Zh. neorg. Khim. SSSR (1958), *3*, n° 6, 1381-5.

[95] BASTIEN - Rev. de Métallurgie (1934), *31*, 270.

[96] NIESSE, FLEMINGS et TAYLOR - Trans. AFS (1957/58), *65*, 207-11.

[97] FLOREEN et RAGONE - Trans. AFS (1957/58), *65*, 391-3.

[98] BLIDINE - Izv. S. fiz. Khim. A. (1940), *13*, 291.

[99] DIOGENOV - Dokl. Akad. Nauk SSSR (1953), *89*, 2, 305.

[100] DROUZY et MASCRE - Communication aux Journées d'Automne de la Métallurgie 1960 - à paraître.

[101] WINEGARD et PLASKETT - Cand. J. Phys. (1960), *38*, 8, 1077-88.

[102] ARMBRUSTER, AZOU et BASTIEN - Communication aux Journées d'Automne de la Métallurgie. Rev. de Met. (1961), *58*, 2, 107-116.

[103] PRUSSIN et FITTERER - Modern Casting (1958), *33*, 77-84.

[104] TILLER, JACKSON, RUTTER et CHALMERS - Acta Métallurgica (1953), *1*, 428.

[105] RUTTER et CHALMERS - Cand. J. Phys. (1953), *31*, 15.

[106] WINEGARD et CHALMERS - Trans. ASM (1954), *46*, 1214.

[107] MORRIS, TILLER, RUTTER et WINEGARD - Trans. ASM (1955), *47*, 463.

[108] ELBAUM et CHALMERS - Canad. J. Phys. (1955), *33*, 196.

[109] TILLER et RUTTER - Canad. J. Phys. (1956), *34*, 96.

[110] TILLER - Canad. J. Phys. (1956), *34*, 729.

[111] HOLMES, RUTTER et WINEGARD - Canad. J. Phys. (1957), *35*, 1223.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"MECANISMES ET FACTEURS DE L'ATTAQUE DES REFRACTAIRES PAR L'ACIER".

Vu et approuvé :
Paris, le 8 mai 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERES

Vu
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 117 – 1961